JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, E. FISCHER, C. GRAEBE,
TH. ZINCKE UND R. WILLSTÄTTER

BAND 417.

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1918.

Digitized by Google

PURDUE
UNIVERSITY
LIBRARY

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 417. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Upsala.

Sandqvist, Håkan, Über II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure 1

Derselbe, Über I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure und über 10-Chlorphenanthren 17

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.

Kaufmann, H. P., Über die Produkte der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetylen . . 34

Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Universität (Inst. des Phys. Vereins) zu Frankfurt a. M.

Mayer, Fritz, und Frank Albert English, Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese. (Zweite Abhandlung) 60

Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Manchot, W., Über die Konstitution des Einwirkungsprodukts von Acetylen auf Quecksilberchlorid 93

Zweites und Drittes Heft.

Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.

Harries, C., Untersuchungen über die cyclischen Acetonbasen 107

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

I. Zincke, Th., Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen. (Dritte Mitteilung: Th. Zincke und O. Preiß, Über Salpetersäurederivate gechlorter o-Kresole) 191

70761

Digitized by Google

Seite

II. Zincke, Th., und Grete Schürmann, Über Chlortrioxytoluole aus 6-Nitro-o-kresol und 4-Nitro-o-kresol . 236

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Meerwein, Hans, Über Ringveränderungen bei der Wasserabspaltung aus alicyclischen Alkoholen. (Vierte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen) 255

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.

Qvist, Walter, Einige Untersuchungen über die Konstitution der Fenchen-Kohlenwasserstoffe 278

Digitized by Google

Register

über

Band 417, 418, 419 und 420,

bearbeitet von Dr. *E. Weitz.*

Sachregister.

A.

Acet-aldehyd-disulfosäure, $C_2H_4O_7S_2$.
— - — -sulfosäure, $C_2H_4O_4S$.
— -bernsteinsäureäthylmenthylester, $C_{18}H_{30}O_5$.
— -essigsäure-menthylester, $C_{14}H_{24}O_3$.
Acetomesitylen, $C_{11}H_{14}O$.
Acetonbasen, Untersuchungen über die cyclischen —, Harries **417**, 107ff.
Acetyl-methionid, $C_{19}H_{24}O_5N_2S_2$.
— -methionsäure, s. — -methionid.
— -salicyl-methionid, $C_{26}H_{18}O_7N_2S_2$.
— - — -methionsäure, s. — - — -methionid.
Affinitätsbeanspruchung: v. aliph. u. arom. Radikalen, Einfl. auf Spaltg. v. Benzoxazolhomologen, Skraup **419**, 30ff.; wechselnde — v. aliph. Radik., Einfl. a. Verlauf d. Pinakolinumlag., Meerwein **419**, 121ff., 124, 126, 131.
Aldehyde, Dehydroxydation der —, Mechanismus ihrer elektrochem. u. chem. Oxydation, Müller **420**, 241ff.
Aldehydo-dimethylaminodiphenylindon, $C_{24}H_{19}O_2N$.
— -leukomalachitgrün, $C_{24}H_{26}ON_2$.
— -nitrodimethylaminodiphenylindon, $C_{24}H_{18}O_4N_2$.
Allyl-äther, s. Phenolallyläther.
— - — -guajacolcarbonsäure, $C_{11}H_{12}O_4$.
— -chinonmonoxim, $C_9H_9O_2N$.
— -guajacol, $C_{10}H_{12}O_2$.
— - — -carbonsäure, $C_{11}H_{12}O_4$.
— -methionid, $C_{20}H_{26}O_4N_2S_2$.
— -methionsäure, $C_4H_8O_6S_2$.
— -oxymethoxybenzoesäure, $C_{11}H_{12}O_4$.
— -phenol, $C_9H_{10}O$.
— - —e, aus den isom. Phenolallyläthern, Claisen **418**, 69ff., aus Allylphenolcarbonsäuren 73ff.
— - — -allyläther, $C_{12}H_{14}O$.
— - — -methyläther, $C_{10}H_{12}O$.
Aluminiumrhodanid (Verb. mit Äther), Darst., Söderbäck **419**, 251.
Amino-acetophenon, C_8H_9ON.
— -allyl-phenetol, $C_{11}H_{15}ON$.

Digitized by Google

Amino-allyl-phenol, $C_9H_{11}ON$.
— - — - -allyläther, $C_{12}H_{15}ON$.
— -äthylbenzol, $C_8H_{11}N$.
— -benzothiazol, $C_7H_6N_2S$.
— -benzoxazol, $C_7H_6ON_2$.
— -carboxytrimethylpiperidin, $C_9H_{18}O_2N_2$.
— -chlor-dioxytoluol, $C_7H_8O_2NCl$.
— - — -kresol, C_7H_8ONCl.
— -diallylphenol, $C_{12}H_{15}ON$.
— -dichlorkresol, $C_7H_7ONCl_2$.
— -isobutyldimethylpiperidin, $C_{11}H_{24}N_2$.
— -phenol, Umwandl. der O-Acylverbb. von — - —en in N-Acylverbb., Skraup **419**, 90.
— - — -allyläther, $C_9H_{11}ON$.
— -phenyl-dimethylpiperidin, $C_{13}H_{20}N_2$.
— - — -disulfid, $C_{12}H_{12}N_2S_2$.
— -propenylphenol, $C_9H_{11}ON$.
— -tetramethylpiperidin, $C_9H_{20}N_2$.
— -trimethylpiperidin, $C_8H_{18}N_2$.

Anethol, $C_{10}H_{12}O$.

Anilinonaphtholindophenol, $C_{22}H_{16}O_2N_2$.

Anisylbenzoxazol, $C_{14}H_{11}O_2N$.

Anol, $C_9H_{10}O$.

Anthrachinonmethid, $C_{15}H_{10}O$.

Anthranol, $C_{14}H_{10}O$.
— -äthyläther, $C_{16}H_{14}O$.
— -methyläther, $C_{15}H_{12}O$.

Anthron, $C_{14}H_{10}O$.
— -abkömmlinge, Weitz **418**, 29ff.

Arsentrirhodanid, Darst., Söderbäck **419**, 257.

Aryl-azohydroxyanilide, Bamberger **420**, 137, 153ff., Zers. durch Mineralsäuren 160ff.
— -hydrazine, O. Fischers Basen aus p-Nitrosoanilinen und —n, Bamberger **420**, 137ff.; Einw. v. Nitrosoarylen 167ff.

Äthanol-Hg-Salze, s. bei C_2H_4.

Ätherbildung, Katalyse durch Methionsäureester, Schroeter **418**, 164, 200.

Äthoxalyl-methionid, $C_{21}H_{26}O_7N_2S_2$.
— -methionsäure, s. — -methionid.

Äthyl-acetessigsäure-menthylester $C_{16}H_{28}O_3$.
— -acetophenon, $C_{10}H_{12}O$.
— -acetylharnstoff, $C_5H_{10}O_2N_2$.
— -anilin, $C_8H_{11}N$.
— -anthranol-äthyläther, $C_{18}H_{18}O$.
— -äther-Hg-Salze, s. bei C_2H_4.
— -benzaldehyd, $C_9H_{10}O$.
— -benzoesäure, $C_9H_{10}O_2$.
— -benzol, C_8H_{10}.
— -benzonitril, C_9H_9N.
— -benzyl-alkohol, $C_9H_{12}O$.
— - — -bromid, $C_9H_{11}Br$.
— -brommethylbenzol, $C_9H_{11}Br$.
— -cyanbenzol, C_9H_9N.
— -cyclohexancarbonsäure, $C_9H_{16}O_2$.

Äthyliden-bismethylisoxazolon, $C_{10}H_{12}O_4N_2$.
— -disulfosäure, $C_2H_6O_6S_2$.

Äthyl-methionid, $C_{19}H_{26}O_4N_2S_2$.
— -methionol, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.
— -methionsäure, $C_7H_8O_6S_2$.
— - — -diphenylester, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.
— -mesitylen, $C_{11}H_{16}$.
— -methyl-methionol, $C_{16}H_{18}O_6S_2$.
— - — -methionsäure, $C_4H_{10}O_6S_2$.
— - — - — -diphenylester, $C_{16}H_{18}O_6S_2$.
— -oxymethylbenzol, $C_9H_{12}O$.
— -pentamethylenglykol, $C_9H_{18}O_2$.
— -phenanthrencarbonsäure, $C_{17}H_{14}O_2$.
— -phenyl-aminophenylacrylsäure, $C_{17}H_{17}O_2N$.
— - — -essigsäure, $C_{10}H_{12}O_2$.
— - - - - -nitril, $C_{10}H_{11}N$.
— - — -nitrophenylacrylsäure, $C_{17}H_{15}O_4N$.
— - — -oxyphenylacrylsäure, $C_{17}H_{16}O_3$.
— -propionyl-cyclohexan, $C_{11}H_{20}O$.
— - — -harnstoff, $C_6H_{12}O_2N_2$.
— -pseudocumol, $C_{11}H_{16}$.
— -rhodanid, C_3H_5NS.
— -tertiärheptylketon, $C_{10}H_{20}O$.

B.

Benzal-acetessigsäurementhylester, $C_{21}H_{28}O_3$.
— -anthron, $C_{21}H_{14}O$.
— - — -oxyd, $C_{21}H_{14}O_2$.
— -benzoylessigsäurementhylester, $C_{26}H_{30}O_3$.

Digitized by Google

Benzaldehyd, C_7H_6O.

Benzal-diacetonamin, $C_{13}H_{17}ON$.
— -dimethylaminoanthron, $C_{23}H_{19}ON$.

Benzimidazol, $C_7H_6N_2$.
—e, Verh. geg. NH_2OH, Valenzverteilung, Skraup 419, 14ff., 20, 70ff.

Benzo-chinuclidin, $C_{11}H_{13}N$.
— -thiazol, C_7H_5NS.
— — —e, Einw. v. NH_2OH (2-Aminoverbb.), Reakt.-Mechanism., Valenzverteilung, Skraup 419, 13ff., 21, 29.

Benzoxazol, C_7H_5ON.
—e, Einw. v. NH_2OH (2-Aminoverbb.), Reakt.-Mechanism., Valenzverteilung, Skraup 419, 14ff., 21, 23ff.; Aufspaltg. dch. Säuren, Einfluß d. Substit. in d. Homologen 27, 30ff., 86; Darst. dieser Homologen —n 74ff.

Benzoyl-essigsäurementhylester, $C_{19}H_{26}O_3$.
— -methionid, $C_{24}H_{26}O_5N_2S_2$.
— -methionol, $C_{20}H_{16}O_5S_2$.
— -methionsäure, s. — -methionid u. -methionol.

Benzyl-acetessigsäurementhylester, $C_{21}H_{30}O_3$.
— -benzoxazol, $C_{14}H_{11}ON$.
— -dihydrolutidindicarbonsäure, $C_{16}H_{17}O_4N$.
— -halogenide, Einw. v. Hexamethylentetramin auf substit. —, Mayer-English 417, 63, 64, 75, 77, 78.
— -methionid, $C_{24}H_{28}O_4N_2S_2$.
— -methionsäure, $C_8H_{10}O_6S_2$.

Bindschedlers Grün, Einw. v. verd. HCl, Heller 418, 268.

Bis-[phenylmethyläthyl]-pyrazolon, $C_{24}H_{26}O_2N_4$.

Bisulfitverb. d. Acetons, Konstit., Schroeter 418, 180.

Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$.

Brom-anthranol-methyläther, $C_{15}H_{11}OBr$.
— -fluorenphthaloylsäure, $C_{21}H_{13}O_3Br$.
— -isofenchosäure, $C_{10}H_{15}O_4Br$.
— -methionid, $C_{17}H_{21}O_4N_2S_2Br$.

Brom-methionsäure, $CH_3O_6S_2Br$.
— -methylbromanthron, $C_{15}H_{10}OBr_2$.
— -phenanthrensulfosäure, $C_{14}H_9O_3SBr$.
— -phenyl-azohydroxy-anilid, $C_{12}H_{10}ON_3Br$.
— — — — -toluidid, $C_{13}H_{12}ON_3Br$.
— — — -benzoxazol, $C_{13}H_8ONBr$.

Butyltertiärheptylketon, $C_{12}H_{24}O$.
Butyrylcyclopentan, $C_9H_{16}O$.

C.

Cannizzarosche Reaktion, Verlauf u. katalyt. Beeinflussung der — — bei Aldehyden, Müller 420, 246ff.; quant. Verss. über die — — beim Acetaldehyd, Hammarsten 420, 262ff.

Carbimidodithioazolidin, $C_2H_2ON_2S_2$.

Carbonylverbindungen, Reinigung durch Phenylhydrazin-m-carbonsäure u. durch Naphthylhydrazin-4-sulfosäure, Willstätter-Schuppli-Mayer 418, 126.

Carboxäthyl-methionid, $C_{20}H_{26}O_6N_2S_2$.
— -methionsäure, s. — -methionid.

Carboxyvinyldiacetonamin, $C_9H_{15}O_3N$.

Carvon, $C_{10}H_{14}O$.

Chinizarinhydrür, $C_{14}H_{10}O_4$.

Chinolyl-äthanol, $C_{11}H_{11}ON$.
— -äthyl-äther, $C_{13}H_{15}ON$.
— — -jodid, $C_{11}H_{10}NJ$.

Chinonditoluidid, $C_{20}H_{18}O_2N_2$.

Chinuclidin, $C_7H_{13}N$.
—e, Meisenheimer 420, 190ff.; — $C_7H_{13}N$ (s. d.) 191ff., Benzochinuclidin (s. d.) 219ff.
— -jodid (von Löffler und Stietzel) exist. nicht, Meisenheimer 420, 196.

Chinuclinchlorid, polym., $(C_7H_8NCl)_x$.

Chlor-aminotoluchinon, $C_7H_6O_2NCl$.

Digitized by Google

Chlor-anthranol-methyläther, $C_{15}H_{11}OCl$.
— -benzaldehyd, C_7H_5OCl.
— -dioxy-aminotoluol, $C_7H_8O_2NCl$.
— - — -toluol, $C_7H_7O_2Cl$.
— -indophenol, $C_{12}H_8O_2NCl$.
— - — -dianilid, $C_{24}H_{18}O_2N_3Cl$.
— -kresol, C_7H_7OCl.
— -methionid, $C_{17}H_{21}O_4N_2S_2Cl$.
— -methionsäure, $CH_3O_6S_2Cl$.
— -methylsulfonsäureäthylanilid, $C_9H_{12}O_2NSCl$.
Chlorophyll, Unterss. über —, XX. Über Phytol II, Willstätter-Schuppli u. Mayer 418, 121 ff.
Chlor-oxytoluchinon, $C_7H_5O_3Cl$.
— -phenanthren, $C_{14}H_9Cl$.
— - — -sulfosäure, $C_{14}H_9O_3SCl$.
— -phenylbenzoxazol, $C_{13}H_8ONCl$.
— -salpetersäuretoluchinon, $C_7H_6O_5NCl$.
— -trioxytoluol, $C_7H_7O_3Cl$.
Cumol, C_9H_{12}.
Cyan-amidodithiokohlensäure, $C_2H_2ON_2S$.
— -essigsäure-menthylester, $C_{13}H_{21}O_2N$.
— -sulfid, C_2N_2S.
Cyclo-fenchen, $C_{10}H_{16}$.
— -geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
— -hexane, Konstit. u. phys. Eigenschaft. d. homologen —, von Auwers 420, 87.
— - — -carbonsäure, $C_7H_{12}O_2$.
— -hexanole, Konstit. u. phys. Eigensch. d. homologen —, v. Auwers 420, 94.
— - — -allyläther, $C_9H_{16}O$.
— -hexanone, Konstit. u. phys. Eigensch. d. homologen —, v. Auwers 420, 95.
— -hexene, Konstit. u. phys. Eigensch. d. homologen —, v. Auwers 420, 93.
— -hexylbenzoxazol, $C_{13}H_{15}ON$.
Cymol, $C_{10}H_{14}$.

D.

Dehydroisofenchosäure, $C_{10}H_{14}O_4$.
Dehydroxydation der Aldehyde, Müller 420, 241 ff.
Diacetessigsäurementhylester, $C_{16}H_{26}O_4$.
Diallyl-chinon-monoxim, $C_{12}H_{13}O_2N$.
— -phenol, $C_{12}H_{14}O$.
— - — -allyläther, $C_{15}H_{18}O$.
Diamino-chlorkresol, $C_7H_9ON_2Cl$.
Dianilino-chinon-phenylimid, $C_{24}H_{19}ON_3$.
— - — -tolylimid, $C_{25}H_{21}ON_3$.
— -methoxyindophenol, $C_{25}H_{21}O_3N_3$.
Diäthyl-acetessigsäurementhylester, $C_{18}H_{32}O_3$.
— -benzol, $C_{10}H_{14}$.
— -ketohexan, $C_{10}H_{20}O$.
— -pentamethylenglykol, $C_{11}H_{22}O_2$.
Dibenzoylessigsäurementhylester, $C_{26}H_{30}O_4$.
Dibrom-dimethylcyclopentanon-carbonsäure, $C_8H_{10}O_3Br_2$.
— -propylmethionid, $C_{20}H_{26}O_4N_2S_2Br_2$.
— -suberon, $C_7H_{10}OBr_2$.
— -trimethylcycloheptanon, $C_{10}H_{16}OBr_2$.
Dichlor-allyl-oxybenzoesäure, $C_{10}H_8O_3Cl_2$.
— - — -phenol, $C_9H_8OCl_2$.
— -aminokresol, $C_7H_7ONCl_2$.
— -anthracen, $C_{14}H_8Cl_2$.
— -dioxytoluol, $C_7H_6O_2Cl_2$.
— -imidodithioazolidin, $C_2H_2N_2S_2Cl_2$.
— -kresol, $C_7H_6OCl_2$.
— - — -salpetersäurechinitrol, $C_7H_6O_6N_2Cl_2$.
— -methionid, $C_{17}H_{20}O_4N_2S_2Cl_2$.
— -methionsäure, $CH_2O_6S_2Cl_2$.
— -nitrokresolsalpetersäurechinitrol, $C_7H_5O_8N_3Cl_2$.
— -oxytoluchinon, $C_7H_4O_3Cl_2$.
— -salicylsäure, $C_7H_4O_3Cl_2$.
— -salpetersäuretoluchinon, $C_7H_5O_5NCl_2$.
— -toluchinon, $C_7H_4O_2Cl_2$.
— -trioxytoluol, $C_7H_6O_3Cl_2$.
Di-[dimethylaminoanilino-]chinon, $C_{22}H_{24}O_2N_4$.
Diheptyläther, $C_{14}H_{30}O$.
Dihydro-campherphoron, $C_9H_{16}O$.

Digitized by Google

Dihydro-eucarvon, $C_{10}H_{16}O$.
— - — -dibromid, $C_{10}H_{16}OBr_2$.
— -kollidindicarbonsäure, $C_{10}H_{13}O_4N$.
— -lutidindicarbonsäure, $C_9H_{11}O_4N$.
— -pyridinderivate, Einw. von $NH_2OH \cdot HCl$, Aufspaltg. und Umwandl. in Pyridine, Skraup 419, 4ff., C-Spaltg. d. p-Isopropyl- u. p-Benzylverb. 10, Konstit der — 12, 64.
Diketo-dimethylcapronsäure, $C_8H_{12}O_4$.
— -oxytetrahydroanthrahydrochinon, $C_{14}H_{10}O_5$.
Dimethyl-aminoanthron, $C_{16}H_{15}ON$.
— -anilin, $C_8H_{11}N$.
— -anthron, $C_{16}H_{14}O$.
— -bernsteinsäure, $C_6H_{10}O_4$.
— -butylessigsäure, $C_8H_{16}O_2$.
— -cyclo-hexan, C_8H_{16}.
— - - - - -ol, $C_8H_{16}O$.
— - - - - -on, $C_8H_{14}O$.
— - - -hexen, C_8H_{14}.
— - - -hexylchlorid, $C_8H_{15}Cl$.
— - - -pentanoncarbonsäure, $C_8H_{12}O_3$.
— - - -pentenon-carbonsäure, $C_8H_{10}O_3$.
— -dibutylglykol, $C_{12}H_{26}O_2$.
— -dipropylglykol, $C_{10}H_{22}O_2$.
— -jodpentan, $C_7H_{15}J$.
— -keto-dekan $C_{19}H_{34}O$.
— - — -octan, $C_{10}H_{20}O$.
— -kresionol, $C_{17}H_{20}O_6S_2$.
— -kresomethionol, $C_{17}H_{20}O_6S_2$.
— -methionid, $C_{19}H_{26}O_4N_2S_2$.
— -methionol, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.
— -methionsäure, $C_3H_8O_6S_2$.
— - — -diphenylester, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.
— -mono-butylglykol, $C_8H_{18}O_2$.
— - — -propylglykol, $C_7H_{16}O_2$.
— -oxypentansäure, $C_7H_{14}O_3$.
— -pentanol, $C_7H_{16}O$.
— -pentanon, $C_7H_{14}O$.
— -pentensäure, $C_7H_{12}O_2$.
— -propylessigsäure, $C_7H_{14}O_2$.
— -pyrazolon, $C_5H_8ON_2$.
— -styrol, $C_{10}H_{12}$.
Dinitro-chlorkresol, $C_7H_5O_5N_2Cl$.
Di-[oxyanilino-]chinon, $C_{18}H_{14}O_4N_2$.
Di-[oxyanilino]-toluchinon, $C_{19}H_{16}O_4N_2$.
Dioxy-anthrahydrochinon, $C_{14}H_{10}O_4$.
— -dimethylglutarsäure, $C_7H_{12}O_6$.
— -oxanthron, $C_{14}H_{10}O_4$.
Diphenäthyläther, $C_{16}H_{18}O$.
Diphenyl-äthylaceton, $C_{17}H_{18}O$.
— -buttersäure, $C_{16}H_{16}O_2$.
— -methan, $C_{13}H_{12}$.
— -methyl-acetessigsäure, $C_{17}H_{16}O_3$.
— - — - — -menthylester, $C_{27}H_{34}O_3$.
— - — -äthylglykol, $C_{17}H_{20}O_2$.
— -pentamethylenglykol, $C_{19}H_{22}O_2$.
Dipropyl-cyclo-hexanon, $C_{12}H_{22}O$.
— - — -pentanon, $C_{11}H_{20}O$.
— -phenol, $C_{12}H_{18}O$.
— -salicylsäure, $C_{13}H_{18}O_3$.
— -tetramethylenglykol, $C_{12}H_{24}O_2$.
Dirhodan-diphenylamin, $C_{14}H_9N_3S_2$.
— -triphenylamin, $C_{20}H_{13}N_3S_2$.
Di-tetramethylpiperidylthioharnstoff, $C_{19}H_{38}N_4S$.
Di-trimethyl-piperidinharnstoff, $C_{17}H_{34}ON_4$.
Di- — -piperidylthioharnstoff, $C_{17}H_{34}N_4S$.
Drehungsvermögen, Einfluß der Konstitution auf das — opt. akt. Substanzen, XI., Rupe 420, 1ff., 20; XII. 420, 33ff.

E.

Eisenrhodanid (Ferri), H_2O-frei, Darst., Söderbäck 419, 259.
Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$.

F.

Fenchen, $C_{10}H_{16}$.
— -dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$.
Fenchylalkohol, $C_{10}H_{18}O$.
Fluoren, $C_{13}H_{10}$.
— -benzylcarbonsäure, $C_{21}H_{16}O_2$.
— -phthaloylsäure, $C_{21}H_{14}O_3$.
Fluorenylphthalazon, $C_{21}H_{14}ON_2$.
Formyl-methionid, $C_{18}H_{22}O_5N_2S_2$.
— -methionsäure, $C_2H_4O_7S_2$.

Digitized by Google

G.

Glykole, Pinakolin-Umlag., s. d., s. a. Pinakone.

Grignardsche Reaktion, anorm. Verlauf (Reduktion), Meerwein **419**, 130, 145, 159 usw.

Guajacolcarbonsäure, $C_8H_8O_4$.

H.

Hemellithol, C_9H_{12}.

Heterocyclische Verbindungen, Additionsreaktionen u. Ringspaltungen einiger — —, Skraup **419**, 1ff.

Hexamethylentetramin, $C_6H_{12}N_4$.

Hexylbenzoxazol, $C_{13}H_{17}ON$.

Hofmannscher Abbau d. Säureamide, Reakt.-Verlauf, Odenwald **418**, 316ff.

Hydroaromatische Verbindungen, Bezieh. zw. Konstit. u. phys. Eigensch., v. Auwers **420**, 84ff.

Hydroxylamin, Einw. v. HCl- — auf Dihydropyridine (Spaltg. u. Umw. in Pyridine), Skraup **419**, 4ff.; von — auf 5-gliedr. Heterocyclen: Benzothiazole, Benzoxazole (2-Aminoverbindungen) 13ff.

I.

Idozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Indamine, Spaltg. m. verd. Säuren, Heller **418**, 259ff.

Indophenole, Spaltg. m. verd. Säuren, Heller **418**, 259ff., Synth. v. —n 262, 268ff.

Jod-methionid, $C_{17}H_{21}O_4N_2S_2J$.
— -methionsäure, $CH_3O_6S_2J$.
— -propionsäure, $C_3H_5O_2J$.

Iso-butyl-acetylharnstoff, $C_7H_{14}O_2N_2$.
— - — -benzoxazol, $C_{11}H_{13}ON$.
— - — -isovalerylharnstoff, $C_{10}H_{20}O_2N_2$.
— -fenchylen, $C_{10}H_{16}$.
— -propyl-acetessigsäurementhylester, $C_{17}H_{30}O_3$.
— - — -acetylharnstoff, $C_6H_{12}O_2N_2$.

Iso-propyl-benzol, C_9H_{12}.
— - — -dihydrolutidindicarbonsäure, $C_{12}H_{17}O_4N$.
— - — -isobutyrylharnstoff, $C_8H_{16}O_2N_2$.

K.

Ketodimethylglutarsäure, $C_7H_{12}O_6$.

Ketone, Trennng. dch. Geschwind. d. Semicarbazonbildg., Meerwein **419**, 127, 142, 146 usw.

Ketosäuren, Rotationsdispersion der Menthylester einiger —, Kägi **420**, 33ff., 55, Titration der Ester mit Brom 83.

Kohlenwasserstoffe, Bezieh. zw. Konstit. u. phys. Eigensch. v. —n der Benzolreihe, v. Auwers **419**, 92ff., Darst. dieser — nach Fittigs Synth. u. a. Meth. 95ff.

Kollidindicarbonsäure, $C_{10}H_{11}O_4N$.

Konstitution, Einfluß der — auf das Drehungsvermögen opt.-akt. Substanzen, XI., Rupe **420**, 1ff. 20; XII. **420**, 33ff. Beziehungen zwischen — u. physikal. Eigensch. hydroaromatischer Verbb., v. Auwers **420**, 84ff.

Kresionol, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.

Kresol, C_7H_8O.

Kresomethionol, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.

L.

Lepidin, $C_{10}H_9N$.

Leuko-chinizarin, $C_{14}H_{10}O_5$.
— -purpurin, $C_{14}H_{10}O_5$.

Lutidindicarbonsäure, $C_9H_9O_4N$.

M.

Menthon, $C_{10}H_{18}O$.

Menthol, $C_{10}H_{20}O$.

Mesitonsäure, $C_7H_{12}O_3$.

Mesitylen, C_9H_{12}.

Methandisulfosäure, $CH_4O_6S_2$.

Methionglykokoll, $C_5H_{10}O_8N_2S_2$.

Methionid, $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$.

Methionide = Äthylanilide von Methionsäuren (s. a. d.).

Digitized by Google

Methionol, $C_{13}H_{12}O_6S_2$.
Methionolamid, s. Methionsäure $CH_4O_6S_2$.
Methion-phenylestersäure, $C_7H_8O_6S_2$.
— -säure, $CH_4O_6S_2$.
— — — -anilid, $C_{13}H_{14}O_4N_2S_2$.
— — — — — -äthylanilid, $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2$.
— — — -äthylanilid, $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$.
— — — -diphenyl-amid, $C_{25}H_{22}O_4N_2S_2$.
— — — — — -ester, $C_{13}H_{12}O_6S_2$.
— — — -kresylester, $C_{15}H_{16}O_6S_2$.
— — — -methylanilid, $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2$.
— — — -nitranilid, $C_{13}H_{12}O_8N_4S_2$.
— — — -phenetidid, $C_{17}H_{22}O_6N_2S_2$.
Methionylphenylglykokoll, $C_{17}H_{18}O_8N_2S_2$.
Methoxyindophenol, $C_{13}H_{11}O_3N$.
Methyl-acetylcyclopentan, $C_8H_{14}O$.
— -allyl-methionid, $C_{21}H_{28}O_4N_2S_2$.
— — — -methionsäure, $C_5H_{10}O_6S_2$.
— -aminocumaran, $C_9H_{11}ON$.
— -anthranol-methyläther, $C_{16}H_{14}O$.
— -äthersalicylsäure, $C_8H_8O_3$.
— -äthyl-benzol, C_9H_{12}.
— — — -keton, C_4H_8O.
— — — -methionid, $C_{20}H_{28}O_4N_2S_2$.
— — — -pyrazolon, $C_6H_{10}ON_2$.
— -benzimidazol, $C_8H_8N_2$.
— -benzyl-methionid, $C_{25}H_{30}O_4N_2S_2$.
— — — -methionsäure, $C_9H_{12}O_6S_2$.
— -chinolin, $C_{10}H_9N$.
— -cumaron, C_9H_8O.
— -cyclopentancarbonsäure, $C_7H_{12}O_2$.
— -dibrompropylmethionid, $C_{21}H_{28}O_4N_2S_2Br_2$.
— -dibutyl-aceton, $C_{12}H_{24}O$.
— — — -essigsäure, $C_{11}H_{22}O_2$.
— -dipropyl-aceton, $C_{10}H_{20}O$.
— — — -essigsäure, $C_9H_{18}O_2$.
Methylenanthrachinon, $C_{15}H_{10}O$.
Methyl-hexylketon, $C_8H_{16}O$.
— -isopropyl-aceton, $C_7H_{14}O$.
— — — -benzol, $C_{10}H_{14}$.
— — — -cyclopentenon, $C_9H_{14}O$.
— -ketohexachlortetrahydrobenzol, $C_7H_4OCl_6$.
Methyl-kresomethionol, $C_{16}H_{18}O_6S_2$.
— -mesoanthramin, $C_{15}H_{13}N$.
— -methionid, $C_{18}H_{24}O_4N_2S_2$.
— -methionol, $C_{14}H_{14}O_6S_2$.
— -methionsäure, $C_2H_6O_6S_2$.
— — — -diphenylester, $C_{14}H_{14}O_6S_2$.
— -nonylketon, $C_{11}H_{22}O$.
— -oxäthylcyclopentan, $C_8H_{16}O$.
— -propyl-benzol, $C_{10}H_{14}$.
— — — -pyrazolon, $C_7H_{12}ON_2$.
— -pyrazolon, $C_4H_6ON_2$.
— -stearylketon, $C_{19}H_{38}O$.
— -vinyl-diaceton-alkamin, $C_9H_{19}ON$.
— — — — — -amin, $C_9H_{17}ON$.
Muconsäure, $C_6H_6O_4$.

N.

Naphthyl-benzoxazol, $C_{17}H_{11}ON$.
— -hydrazinsulfosäure, $C_{10}H_{10}O_3N_2S$.
Naphtholindophenol, $C_{16}H_{11}O_2N$.
Nitro-acetophenon, $C_8H_7O_3N$.
— -benzoyl-methionid, $C_{24}H_{25}O_7N_3S_2$.
— — — -methionsäure, s. — — — -methionid.
— -benzyl-amin, $C_7H_8O_2N_2$.
— — — -methionid, $C_{24}H_{27}O_6N_3S_2$.
— — — -methionsäure, $C_8H_9O_8NS_2$.
— -chlor-dioxytoluol, $C_7H_6O_4NCl$.
— — — -kresol, $C_7H_6O_3NCl$.
— -dichlorkresol, $C_7H_5O_3NCl_2$.
— -kresol, $C_7H_7O_3N$.
— -phenacylsulfosäure, $C_8H_7O_6NS$.
— -phenylazohydroxyanilid, $C_{12}H_{10}O_3N_4$.
Nitroso-allylphenol, $C_9H_9O_2N$.
p- — -aniline, O. Fischers Basen aus —n u. Arylhydrazinen, Bamberger 420, 137ff.
— -aryle, Einw. auf Arylhydrazine, Bamberger 420, 167ff.
— -diallylphenol, $C_{12}H_{13}O_2N$.

O.

Oxy-anilinodiphenylamin, $C_{18}H_{16}ON_2$.
— -anthrachinone, Desmotropie d. Reduktionsprodukte der —, Meyer u. Sander 420, 113ff.

Digitized by Google

Oxy-anthrahydrochinon, $C_{14}H_{10}O_3$.
— -anthranol, $C_{14}H_{10}O_2$.
— -anthron, $C_{14}H_{10}O_2$.
— -bromanthron, $C_{14}H_9O_2Br$.
— -dimethylaminodiphenylhydrindoncarbonsäure-lacton, $C_{24}H_{19}O_3N$.
— -diphenylphenylendiamin, $C_{18}H_{16}ON_2$.
— -isopropylsulfosäure, $C_3H_8O_4S$.
— -methoxyallylbenzoesäure, $C_{11}H_{12}O_4$.
— -methylphenylamin, $C_{13}H_{13}ON$.
— -oxanthron, $C_{14}H_{10}O_3$.
— -phenacylsulfosäure, $C_8H_8O_5S$.
— -phenyldisulfid, $C_{12}H_{10}O_2S_2$.
— -säuren, Umwandl. von stark methylsubstit. β- — in γ-Lactone, Willstätter, Hatt **418**, 150.
— -suberon, $C_7H_{12}O_2$.

P.

Penta-chlortriketohexahydrotoluol, $C_7H_3O_3Cl_5$.
— -methylcyclohexen, $C_{11}H_{20}$.
Phenacylsulfosäure, $C_8H_8O_4S$.
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$.
— -synthese, Zur Kenntnis der Pschorrschen — - —, Mayer-English **417**, 60ff.
— -dichlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$.
— -sulfosäure, $C_{14}H_{10}O_3S$.
Phenole aus — -carbonsäuren s. d.
Phenol-allyläther, $C_9H_{10}O$.
— - —, -Umw. in d. isom. Allylphenole, Claisen **418**, 69ff., desgl. v. Aminophenolen 104ff.
— -carbonsäuren (u. Ester), Umwandl. in die Phenole (Absp. v. CO_2) dch. Tertiärbasen, Claisen **418**, 76.
Phenyl-aminoindophenol, $C_{18}H_{14}ON_2$.
— -azohydroxy-aminoanilid, $C_{12}H_{12}ON_4$.
— - — -anilid, $C_{12}H_{11}ON_3$.
— - — -bromanilid, $C_{12}H_{10}ON_3Br$.
— - — -dimethylaminoanilid, $C_{14}H_{16}ON_4$.
— - — -toluid, $C_{13}H_{13}ON_3$.
— -benzoxazol, $C_{13}H_9ON$.
— -benzoyl-cyclohexan, $C_{19}H_{20}O$.
Phenyl-benzoyl-essigsäurementhylester, $C_{25}H_{30}O_3$.
— -cyclohexan, $C_{12}H_{16}$.
— -dihydrolutidindicarbonsäure, $C_{15}H_{15}O_4N$.
— -diimidodithioazolidin, $C_8H_7N_3S_2$.
— -hydrazincarbonsäure, $C_7H_8O_2N_2$.
— -lutidindicarbonsäure, $C_{15}H_{13}O_4N$.
— -mercurirhodanid, C_7H_5NSHg.
— -propiolsäure-menthylester, $C_{19}H_{24}O_2$.
— -rhodanid, C_7H_5NS.
— -vinyl-alkohol, C_8H_8O.
— - — -äther, $C_{10}H_{12}O$.
Phthal-aldehyd, $C_8H_6O_2$.
— - — -grün-leukobase, $C_{40}H_{46}N_4$.
— -säure, $C_8H_6O_4$.
Phthalylfluoren, $C_{21}H_{12}O_2$.
Physikalische Eigenschaften, Beziehungen zw. Konstit. u. — — von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, v. Auwers **419**, 92ff., 100, Tab. 99; Beziehungen zw. Konstit. u. — — hydroaromat. Verbb. v. Auwers **420**, 84ff.
Phytol, $C_{20}H_{40}O$.
Picolin, C_6H_7N.
Pinakolinumlagerung, Meerwein (4. Mitt.) **417**, 255ff.; (5. Mitt.) **419**, 121ff., Verlauf 122, 150, — bei asymm. Pinakonen, Einfl. d. Substit. 122, 124, 131; Haftfestigkeit der verschied. Radik. 154, 156.
Pinakone (s. a. Pinakolinumlagerung), Spaltg. dch. Hitze oder Alkali, Meerwein **419**, 170.
Pinolen, $C_{10}H_{16}$.
Piperidyl-äthanol, $C_7H_{15}ON$.
— -äthyljodid, $C_7H_{14}NJ$.
Prehnitol, $C_{10}H_{14}$.
Propenylphenol, $C_9H_{10}O$.
Propionyl-cyclohexanon, $C_9H_{16}O$.
— -methionid, $C_{20}H_{26}O_5N_2S_2$.
— -methionsäure, s. — -methionid.
Propyl-benzol, C_9H_{12}.
— -butyrylcyclopentan, $C_{12}H_{22}O$.
— -cyclopentancarbonsäure, $C_9H_{16}O_2$.

Digitized by Google

Propylidendisulfosäure, $C_3H_8O_6S_2$.
Propyl-isopropylketon, $C_7H_{14}O$.
— -phenol, $C_9H_{12}O$.
— -salicylsäure, $C_{10}H_{12}O_3$.
— -tertiärhexylketon, $C_{10}H_{20}O$.
— -tetramethylenglykol, $C_9H_{18}O_2$.
Pseudocumol, C_9H_{12}.
Pulegenon, $C_9H_{14}O$.
Pyrazolone, Alkylierung durch Na-Alkoholat, Wolff u. Thielepape **420**, 275ff.
Pyrazolylpyrazolon, $C_8H_{10}ON_4$.
Pyridyl-äthanol, C_7H_9ON.
— -äthyl-chlorid, C_7H_8NCl.
— - — -jodid, C_7H_8NJ.

Q.

Quecksilber-derivate des Äthylens, Manchot **420**, 170ff.
— -salze, Konstit. d. Einwirk.-Prodd. v. — auf Acetylene u. a. Phenylvinyläther, Manchot **417**, 93ff.

R.

Rhodan, Studien über das freie —, Söderbäck **419**, 217ff.; Darst. v. — -Lösungen 222, 228, 235, Isolierung des —s 236, Mol.-Gew. 305; Verhalten 243ff.: Einw. a. Metalle (Zn, Cd, Hg, Al, Sn, As, Sb, Fe, Mn, Ni, Co, Ag, Au) 244ff., a. metallogr. Verbb. [$(C_6H_5)_2Hg$, $(C_2H_5)_2Zn$] 266ff., a. arom. Amine 270ff., a. Phenol 279, a. Hg- u. Ag-Jodid 283, a. CdJ_2 286, a. Hg-, Sn- u. Cu-Rhodanür 289ff., a. H_2O 293, a. $Hg(CN)_2$ 295, Add. v. NO 298ff., v. HCl 304ff.
— -anilin, $C_7H_6N_2S$.
— -dihydrochlorid, $C_7H_2N_2S_2Cl_2$.
— -dimethylanilin, $C_9H_{10}N_2S$.
— -hydrat, $C_2H_2ON_2S_2$.
— -hydrochlorid, $C_2HN_2S_2Cl$.
— -phenol, C_7H_5ONS.
Ringspaltungen heterocycl. Verbb. Skraup **419**, 1ff.
Ringveränderungen bei der H_2O-Abspalt. aus alicycl. Alkoholen, Meerwein **417**, 255ff.
Rotationsdispersion, normale und anomale — und deren Berechnungen, Akermann **420**, 1ff.; — der Menthylester einiger Ketosäuren, Kägi **420**, 33ff., 55.

S.

Salpetersäure, Einw. auf Halogenderivv. v. o-Alkylphenolen (Salpetersäure-Chinitrole), Zincke **417**, 191ff.
Säureamide, Einw. v. alkalischer Bromlösung, Reaktionsverlauf, Odenwald **418**, 316ff., desgl. a. Gemische zweier — 324ff.
Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.
Seitenketten, aliphat. Verbb. mit zahlreichen —, Willstätter und Hatt **418**, 148ff.
Semicarbazone (s. a. Ketone), Bildgs.-Geschwind. u. -möglichkeiten, Meerwein **419**, 127, 142, 146, 169.
Spaltbarkeit dch. Alkali v. Acylmethioniden u. v. β-Ketosäurederivaten: Abhäng. v. Anwesenheit anderer Angriffspunkte, Schroeter **418**, 181, 182.
Styryl-benzoxazol, $C_{15}H_{11}ON$.
— -benzoylessigsäurementhylester, $C_{28}H_{34}O_3$.
Suberon, $C_7H_{12}O$.

T.

Tetra-äthylglykol, $C_{10}H_{22}O_2$.
— -[dimethylaminophenyl]-xylol, $C_{40}H_{46}N_4$.
— -hydro-chinolyl-äthanol, $C_{11}H_{15}ON$.
— - — - — -äthyljodid, $C_{11}H_{14}NJ$.
— -methyl-acetyl-cyclo-pentan, $C_{11}H_{20}O$.
— - — - — - — -penten, $C_{11}H_{18}O$.
— - — -cyclo-hexan, $C_{10}H_{20}$.
— - — - — - — -ol, $C_{10}H_{20}O$.
— - — - — -hexen, $C_{10}H_{18}$.
— - — - — -hexylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$.
— - — -hexansäure, $C_{10}H_{20}O_2$.
— - — -hexensäure, $C_{10}H_{18}O_2$.
— - — -oxäthylcyclopentan, $C_{11}H_{22}O$.

Digitized by Google

Tetra-methyl-oxyhexansäurelacton, $C_{10}H_{18}O_2$.
Terpene u. ätherische Öle, zur Kenntnis der — —, Wallach, Abh. CXXVI, 418, 36ff.
Tertiärbutylbenzoxazol, $C_{11}H_{13}ON$.
Thiuret, $C_8H_7N_3S_2$.
Toluol-sulfon-methyl-anthranilsäure, $C_{15}H_{15}O_4NS$.
— - - - - -anthranyl-methionid, $C_{32}H_{35}O_7N_3S_3$.
— - - - - - - -methionsäure, s. — - - - - - - - -methionid.
Tolyl-äthylcarbinol, $C_{10}H_{14}O$.
— -azo-hydroxy-anilid, $C_{13}H_{13}ON_3$.
— - - - - -bromanilid, $C_{13}H_{12}ON_3Br$.
— -benzoxazol, $C_{14}H_{11}ON$.
— -chinonimid, $C_{13}H_{11}ON$.
Triaceton-alkamin, $C_9H_{19}ON$.
— -amin, $C_9H_{17}ON$.
Triallylphenol, $C_{15}H_{18}O$.
Triäthylessigsäure, $C_8H_{16}O_2$.
Trichlor-dioxytoluol, $C_7H_5O_2Cl_3$.
— -kresol, $C_7H_5OCl_3$.
— - — -salpetersäurechinitrol, $C_7H_5O_6N_2Cl_3$.
— -mercuriacetaldehyd, s. Acetylen C_2H_2.
Trimethyl-äthylbenzol, $C_{11}H_{16}$.
— -benzol, C_9H_{12}.
— -cyclo-hexan, C_9H_{18}.
— - - - - -carbonsäure, $C_{10}H_{18}O_2$.
— - - - - -ol, $C_9H_{18}O$.
— - - - - -on, $C_9H_{16}O$.
— - — -hexen, C_9H_{16}.
— - - - - -on, $C_9H_{14}O$.
— - — -hexylchlorid, $C_9H_{17}Cl$.
Trimethyl-isopropylcyclopenten, $C_{11}H_{20}$.
— -oxy-pentansäure, $C_8H_{16}O_3$.
— - - - - -lacton, $C_8H_{14}O_2$.
— -piperidin-eso-thioharnstoff, $C_9H_{16}N_2S$.
— - — -harnstoff, $C_9H_{19}ON_3$.
— - — -phenyl-harnstoff, $C_{15}H_{23}ON_3$.
— - - - - - -thioharnstoff, $C_{15}H_{23}N_3S$.
— -piperidylcarbaminsäure, $C_9H_{18}O_2N_2$.
Tri-(nitrobenzyl-)trimethylentriamin, $C_{24}H_{24}O_6N_6$.
Trioxyanthrahydrochinon, $C_{14}H_{10}O_5$.
Tripropylphenol, $C_{15}H_{24}O$.
Tropeine des Vinyldiacetonalkamins, Harries 417, 172ff.

V.

Valenzlinienverteilung, Beitrag zur Lehre d. —, Skraup 419, 1ff.
Valer-diaceton-alkamin, $C_{11}H_{23}ON$.
— - — -amin, $C_{11}H_{21}ON$.
Vinyl-chinolin, $C_{11}H_9N$.
— -diaceton-alkamin, $C_8H_{17}ON$.
— - — -amin, $C_8H_{15}ON$.
— -methionsäure, $C_3H_6O_6S_2$.
— -pyridin, C_7H_7N.

Z.

Zinnrhodanid (Verb. m. Äther), Darst., Söderbäck 419, 255, 292.
Zinnrhodanür, Darst., Söderbäck 419, 291.

Digitized by Google

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2O Formaldehyd, elektrochem. u. chem. Oxydation (Dehydroxydation), Cannizzarosche Reaktion, (Einfl. v. Katalysat.), Müller 420, 241ff.

1 III

$CH_4O_6S_2$ Methionsäure (Methandisulfosäure), u. Verwendung zu Synthesen, Schroeter 418, 161ff.; Darst. der Säure 183; Salze (Ba, Ca, Ag, Pb, Cu, Hg, mono- u. di-Hydrazin-) 191—193, katal. Wirkg. d. Ag-Salzes 165, 198; Chlorid: Konstit., 2 Modif. 166, Darst. 194, Einw. v. NH_3 167, 209, v. Alkoholen 199; Alkylester: 164, 196, 199 (Methylestersäure, Dimethyl- u. Diäthylester) Verwendg. z. Ätherbildg. 164, 200; Arylester: Verh. 167ff., Diphenylester = „Methionol" (s. d.) 204, o-, m- u. p-Kresylester = „Kresomethionole" 208, Guajacol- u. Brenzcatechinester 209; Amide u. Anilide: Darst., Verh. 168, 170ff., Amidsäurephenylester (Methionolamid) 211, Amidsäure (Ba-Salz), Diamid (Monobenzoylverb. dess. 214) 213, Äthylamid 214, Glykokoll- u. Phenylglykokollester-Verbb. (s. d.) 215, Anilid, Methyl-, Äthyl-anilid („Methionid"), Phenetidid usw. u. Deriv. ders. (s. a. d.) 218ff.; Phenyl- u. Benzoylhydrazid 222, 223; Mono- u. Di-alkylierung v. — -alkylestern 223, v. — -arylestern (Methionolen) 224ff., v. — -alkylaniliden (Methioniden) 173, 174, 227ff. (s. d. C-Alkylmethionsäuren); Acylierung v. Methionolen u. Methioniden 175, 176, 235ff. (s. d. Acyl-methionole u. -methionide); Halogenmethionide 243, 244; Spaltungen der — u. d. Alkyl- u. Acyl- — 177ff., 246ff.; Spaltungen d. Dimethyl-methionols u. -methionids 179, 248; desgl. der Acylmethionole u. -methionide (Einfluß anderer angreifbarer Gruppen 181) 181ff., 250ff.

1 IV

$CH_2O_6S_2Cl_2$ Dichlormethionsäure, Äthylanilid = „Dichlormethionid", Schroeter 418, 244.

$CH_3O_6S_2Cl$ Chlormethionsäure, Äthylanilid = „Chlormethionid", Schroeter 418, 243.

$CH_3O_6S_2Br$ Brommethionsäure, Äthylanilid = „Brommethionid", Schroeter 418, 243.

$CH_3O_6S_2J$ Jodmethionsäure, Äthylanilid = „Jodmethionid", Schroeter, 418, 244.

Digitized by Google

C_2-Gruppe.

C_2H_2 Acetylen, Produkte der Einw. d. dunklen elektr. Entladung auf —, Kaufmann 417, 34ff., Konstit. 44, Apparatur 45, flüssig. u. festes Polym.-Prod. 39, 40, 48, 51, Autoxydation (photogr. Wirkg.) d. Prod. 40, 41, 52, Add. v. Br 42, 54, Ag-Salz 43, 55, Oxyd. 43, 56ff. (Benzoesäure, Iso- u. Terephthalsäure). Konstit. d. Einwirk.-Prod. v. — auf $HgCl_2$, „Trichlormercuriacetaldehyd", Manchot 417, 93ff., 102. Einw. v. rauchender H_2SO_4 auf —: Methionsäure (Methandisulfosäure), Schroeter 418, 161ff., 183; Bildg. v. Phenol 162, 187.

C_2H_4 Äthylen, Konstit. d. Hg-Derivate (Einw.-Prodd. v. $Hg(NO_3)_2$ + KOH bzw. v. Hg-Acetat), Manchot 420, 170ff.; „Äthanol-Hg-Salze" = $[C_2H_4.Hg(OH)]X$ 174ff., 184, Bichromat 185, Benzoylverb. 188, Einw. v. J u. v. Jodalkylen 187; „Äthyläther-Hg-Salze" = $2C_2H_4 . Hg_2OJ_2$ 176—179, 188; Add. v. — an $HgCl_2$ 182.

2II

C_2H_4O Acetaldehyd, elektrochem. u. chem. Dehydroxydation, Müller 420, 252ff. Quant. Verss. über die Cannizzarosche Reaktion des —, Hammarsten 420, 262ff.

C_2N_2S Cyansulfid, aus $Hg(CN)_2$ + Rhodan, Söderbäck 419, 297.

2III

$C_2H_4O_4S$ Acetaldehydsulfosäure, aus Formylmethionid, Ba-Salz, Schroeter 418, 182, 253.

$C_2H_4O_7S_2$ Formylmethionsäure (Acetaldehyddisulfosäure), Äthylanilid („Formylmethionid"), Schroeter 418, 236, Spaltg. durch HCl 182, 252, 253.

$C_2H_6O_6S_2$ Methylmethionsäure (Äthylidendisulfosäure), Ba-Salz, Schroeter 418, 224, Säure 230, Phenylester 224, Kresylester 226, Äthylanilid (Methylmethionid) 228, Äthylphenetidid 229, Chlorid 230, Spaltg. 247.

2IV

$C_2HN_2S_2Cl$ „Hydrochlorid" des Rhodans, Darst., Söderbäck 419, 309, Konstit. 319.

$C_2H_2ON_2S$ Cyanamidodithiokohlensäure, K-Salz, Söderbäck 419, 314.

$C_2H_2ON_2S_2$ Carbimidodithioazolidin („Rhodanhydrat"), Darst., Söderbäck 419, 310, Einw. v. Alkali 314, Konstit. 315.

$C_2H_2N_2S_2Cl_2$ „Dihydrochlorid" des Rhodans, Dichlorimidodithioazolidin, Darst., Söderbäck 419, 308, Einw. v. H_2O 310, Konstit., Einw. v. Anilin 316, 317.

Digitized by Google

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_3$ Brenztraubensäure, Naphthylhyrazon-4-sulfosäure (K-Salz), Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 129.

3 III

$C_3H_5O_2J$ α-Jodpropionsäure, Einw. v. — -Ester auf Homologe des Acetons, Willstätter u. Hatt 418, 148ff.

C_3H_5NS Äthylrhodanid, aus Zn-Äthyl u. Rhodan, Söderbäck 419, 270.

$C_3H_6O_6S_2$ Vinylmethionsäure, K-Salz und Oxydation dess., Schroeter 418, 163, 189.

$C_3H_8O_4S$ α-Oxyisopropylsulfosäure, Na- u. Ba-Salz, Bildg. a. Dimethylmethionsäure, Schroeter 418, 179, 248, 250, Untersch. v. Aceton-Na-bisulfit 180.

$C_3H_8O_6S_2$ Äthylmethionsäure (α-Propylidendisulfosäure), Ba-Salz u. Phenylester, Schroeter 418, 224, 225, Säure, Äthylanilid („Äthylmethionid") u. -phenetidid 231.
Dimethylmethionsäure, Phenylester, Schroeter 418, 225, Kresylester 226, Äthyl-anilid u. Methyl- u. Äthyl-phenetidid 233.

C_4-Gruppe.

C_4H_8O Methyläthylketon, Phenylhydrazon-m-carbonsäure, Willstätter, Schuppli u. Maier 418, 127.

4 III

$C_4H_6ON_2$ 3-Methylpyrazolon, Methylierung u. Spaltung durch CH_3ONa, Wolff u. Thielepape 420, 276, 278, desgl. Einw. v. C_2H_5ONa u. C_3H_7ONa 280.

$C_4H_8O_6S_2$ Allylmethionsäure, Ba-Salz, Äthylanilid („Allylmethionid"), Dibromid, Schroeter 418, 231, 232.

$C_4H_{10}O_6S_2$ Äthylmethylmethionsäure, Phenylester, Schroeter 418, 226, Äthylanilid 234.

C_5-Gruppe.

$C_5H_8ON_2$ 3,4-Dimethyl-pyrazolon, aus 3-Methyl- —, Wolff u. Thielepape 420, 276, 279.

$C_5H_{10}O_2N_2$ Äthylacetylharnstoff, Odenwald 418, 335.

$C_5H_{10}O_6S_2$ Methylallylmethionsäure, Äthylanilid („Methylallylmethionid") u. Dibromid dess., Schroeter 418, 234.

5 IV

$C_5H_{10}O_8N_2S_2$ Methionylglykokoll, Diäthylester, Schroeter 418, 215.

Digitized by Google

C_6-Gruppe.

C_6H_6 Benzol, phys. Eig., v. Auwers **419**, 104.

6II

C_6H_6O Phenol, Mono-, Di- u. Triallylverbb., Claisen **418**, 69ff. Bildg. v. — aus Acetylen + rauch. H_2SO_4, Schroeter **418**, 162, 187.

$C_6H_6O_4$ Muconsäure, Oxydation, Behrend u. Heyer **418**, 294ff., Konstit. 295, Oxyd. m. $KMnO_4$ 296, 298, m. $NaClO_3 + OsO_4$ 297, 306.

C_6H_7N γ-Picolin, Gewinnung aus rohem β-Picolin, $HgCl_2$-Verb., Meisenheimer **420**, 197, Einw. v. CH_2O 199.

$C_6H_{10}O_4$ α,α-Dimethylbernsteinsäure, Toivonen **419**, 185, 216.

$C_6H_{10}O_8$ r-Idozuckersäure, aus Muconsäure, Behrend u. Heyer **418**, 297, 308, 314, Cu-Salz, Phenylhydrazid 315.
Schleimsäure, Synthese aus Muconsäure, Behrend u. Heyer **418**, 294ff., 301ff., 307ff., 311, Diäthylester 312.

$C_6H_{12}N_4$ Hexamethylentetramin, Einw. auf o- u. p-Nitrobenzylchlorid, Add.-Prodd. usw., Mayer-English **417**, 63, 64, 75, 77; desgl. auf Chlorbenzylchloride 64, 78.

6III

$C_6H_{10}ON_2$ 3-Methyl-4-äthylpyrazolon, aus 3-Methylpyrazolon, Wolff u.. Thielepape **420**, 280.

$C_6H_{12}O_2N_2$ Äthylpropionylharnstoff, Odenwald **418**, 333.
Isopropylacetylharnstoff, Odenwald **418**, 339.

C_7-Gruppe.

C_7H_8 Toluol, phys. Eig., v. Auwers **419**, 105.

7II

C_7H_6O Benzaldehyd, elektrochem. u. chem. Dehydroxydation, Müller **420**, 253ff.

$C_7H_6N_2$ Benzimidazol, Verh. gegen NH_2OH, Skraup **419**, 14, 71, Cu-Salz 16, 70, andere Salze 71, Methylierung 72.

C_7H_7N γ-Vinylpyridin, u. Pikrat, Meisenheimer **420**, 208, Oxyd. 210.

C_7H_8O o-Kresol, Halogenderivate u. HNO_3-Derivv. ders., Zincke **417**, 191ff., Einw. v. Cl 206.

$C_7H_{10}O_2$ Verb. aus Dibrom-1,2-methylcyclohexanon + Alkali, Einw. v. Br, Wallach **418**, 52.

$C_7H_{12}O$ Suberon, Einw. v. Br u. Verh. des Dibromids, Wallach **418**, 68.

Digitized by Google

$C_7H_{12}O_2$ Cyclohexancarbonsäure, Meerwein 417, 260.
3,4-Dimethyl-Δ^1-pentensäure, Äthylester, Willstätter u. Hatt 418, 153.
1,1-Methylcyclopentancarbonsäure, Meerwein 417, 263.
2-Oxysuberon (von Kötz) ist Cyclohexancarbonsäure, Meerwein 417, 260.

$C_7H_{12}O_3$ Mesitonsäure, aus Dehydroisofenchosäure, Toivonen 419, 182, 207, Semicarb. 207, Phenylhydr. 208.

$C_7H_{12}O_6$ α,α-Dioxy(α-Keto)-β,β-dimethylglutarsäure, Toivonen 419, 185, 215.

$C_7H_{13}N$ Chinuclidin, Meisenheimer 420, 190ff., Verh. 194, Synth. 197ff., Pikrat 213, freies — u. Eig. 215 bis 218, Pt-, Au-Salz, Jodäthylat (u. Pt-Salz dess.) 218.

$C_7H_{14}O$ 2,3-Dimethyl-4-pentanon (Methylisopropylaceton), Darst., Willstätter u. Hatt 418, 151, Oxim, Red. 152, Einw. v. α-Jodpropionester + Mg 157.
Propylisopropylketon, u. Semicarb., Meerwein 419, 139, 140.

$C_7H_{14}O_2$ Dimethylpropylessigsäure, Meerwein 419, 141.

$C_7H_{14}O_3$ 3,4-Dimethyl-3-oxypentansäure-4, Äthylester, H_2O-Absp., Willstätter u. Hatt 418, 153.

$C_7H_{15}J$ 2,3-Dimethyl-4-jodpentan, Willstätter u. Hatt 418, 152.

$C_7H_{16}O$ 2,3-Dimethyl-4-pentanol, u. Jodid, Willstätter u. Hatt 418, 152.

$C_7H_{16}O_2$ Dimethylmonopropylglykol, Entstehg., Meerwein 419, 136, Eig., Umlag. 138, 139.

7 III

$C_7H_3O_3Cl_5$ Pentachlor-2,4,5-triketohexahydrotoluol, Zincke-Schürmann 417, 239, 249, Red. 250.
— -2,5,6- —, Zincke-Schürmann 417, 237, 244.

$C_7H_4OCl_6$ 1-Methyl-2-ketohexachlortetrahydrobenzol, Zincke 417, 203, Red. 204.

$C_7H_4O_2Cl_2$ 4,5-Dichlor-2,3-toluchinon, Zincke 417, 217.

$C_7H_4O_3Cl_2$ 3,6-Dichlor-4-oxytoluchinon, u. Eurhodol mit o-Phenylendiamin, Zincke-Schürmann 417, 251.
3,5-Dichlorsalicylsäure, Methylester, Allyläther (u. CO_2-Absp. dess.) u. Methylester-allyläther, Claisen 418, 85.

C_7H_5ON Benzoxazol, Einw. v. NH_2OH, Skraup 419, 14ff., 67.

C_7H_5OCl o- u. p-Chlorbenzaldehyd, a. d. Benzylchloriden + Hexamethylentetramin, Mayer-English 417, 64, 78.

$C_7H_5OCl_3$ 3,4,5-Trichlor-o-kresol, u. Acetylverb., Zincke 417, 204, Einw. v. HNO_3: Chinitrol 208.

Digitized by Google

3,5,6- — -o- — u. Benzoylverb., Zincke 417, 205, Einw. v. HNO_3: Chinitrol 217.

$C_7H_5O_2Cl_3$ 2,5,6-Trichlor-3,4-dioxytoluol, u. Diacetyl- u. Dimethoxyverb., Zincke 417, 216.
4,5,6- — -2,3- — u. Diacetyl- u. Dimethoxyverb., Zincke 417, 216, 224.

$C_7H_5O_3Cl$ 5-Chlor-2-oxy-p-toluchinon, u. Einw. v. o-Phenylendiamin, Zincke 417, 231.

C_7H_5NS Benzothiazol, Einw. v. NH_2OH, Skraup 419, 13ff., 65.
Phenylrhodanid, a. Hg-Phenyl u. Rhodan, Söderbäck 419, 267.

$C_7H_6ON_2$ 2-Aminobenzoxazol, aus Benzoxazol + NH_2OH, Skraup 419, 14ff., 68.

$C_7H_6OCl_2$ 3,5-Dichlor-o-kresol, Zincke 417, 206, Einw. v. HNO_3: Chinitrol 221.
4,5- — -o- — u. Benzoylverb., Zincke 417, 207, Einw. v. HNO_3: Chinitrol 232.

$C_7H_6O_2Cl_2$ 4,5-Dichlor-2,3-dioxytoluol, u. Diacetylverb., Zincke 417, 214, Einw. v. Cl 195, 215, Oxyd. 217.

$C_7H_6O_3Cl_2$ 3,6-Dichlor-2,4,5-trioxytoluol, u. Triacetylverb., Zincke-Schürmann 417, 239, 250, Oxyd. 251.

$C_7H_6N_2S$ 2-Aminobenzothiazol, aus Benzothiazol + NH_2OH, Skraup 419, 13, 66.
p-Rhodananilin, aus Anilin u. Rhodan, Söderbäck 419, 271, Konstit. 273.

C_7H_7OCl 4-Chlor-o-kresol, u. Benzoylverb., Zincke 417, 207, Einw. v. HNO_3 202, 234.
6- — -o- —, Einw. v. HNO_3, Zincke 417, 202, 234.

$C_7H_7O_2Cl$ 5-Chlor-2,3-dioxytoluol, u. Diacetylverb., Zincke 417, 226.

$C_7H_7O_2Br_3$ Tribromid aus d. Verb. $C_7H_{10}O_2$ aus Dibrom-1,2-methylcyclohexanon, Verh. geg. Alkali, Wallach 418, 52.

$C_7H_7O_3N$ 4-Nitro-o-kresol, Einw. v. Cl, Zincke-Schürmann 417, 239, 246.
6- — -o- —, Einw. v. Cl, Zincke-Schürmann 417, 237, 240.

$C_7H_7O_3Cl$ 3-Chlor-2,5,6-trioxytoluol, u. Triacetylverb., Zincke-Schürmann 417, 245.
5- — -2,3,6- —, u. Triacetylverb., Zincke 417, 230, Oxyd. 231.

$C_7H_8O_2N_2$ Phenylhydrazin-m-carbonsäure, Verwendg. zur Reinigung von Carbonylverbb., Willstätter-Schuppli-Mayer 418, 126, Verbb. m. Methyläthyl-, Methylhexyl-, Methylnonyl-, Methylstearylketon u. m. Carvon 127, 128.
o-Nitrobenzylamin, u. Pikrat, Mayer-English 417, 76, 77.

Digitized by Google

$C_7H_8O_6S_2$ Methionphenylestersäure, Amid (= Methionolamid), Schroeter 418, 211.

C_7H_8NCl γ-Pyridyläthylchlorid, u. Chlorhydrat, Pikrat, Pt-Verb., Meisenheimer 420, 205, Umlag. zum polym. Chinuclinchlorid 207.

$(C_7H_8NCl)_x$ polym. Chinuclinchlorid, Meisenheimer 420, 196, 207.

C_7H_8NJ γ-Pyridyläthyljodid, Darst., Jodhydr., Pikrat, Meisenheimer 420, 202—204, Verh. 205, Einw. v. alkoh. Kali 208.

C_7H_9ON γ-Pyridyläthanol, Darst., Pikrat, Pt-Salz, Meisenheimer 420, 199—202, Red. 211.

$C_7H_{10}OBr_2$ Dibromsuberon, Darst., Verh. geg. Alkali, Wallach 418, 68.

$C_7H_{12}ON_2$ 3-Methyl-4-propylpyrazolon, Wolff u. Thielepape 420, 280.

$C_7H_{14}O_2N_2$ Isobutylacetylharnstoff, Odenwald 418, 331.

$C_7H_{14}NJ$ γ-Piperidyläthyljodid, Jodhydrat, Meisenheimer 420, 212.

$C_7H_{15}ON$ γ-Piperidyläthanol, Meisenheimer 420, 211.

7 IV

C_7H_5ONS p-Rhodanphenol, a. Phenol u. Rhodan, Söderbäck 419, 279, Konstit. 280, a. Rhodananilin 282.

$C_7H_5O_3NCl_2$ 3-Nitro-4,5-dichlor-o-kresol, u. Acetylverb., Zincke 417, 210, 232, Red. 211.

$C_7H_5O_5NCl_2$ 4,5-Dichlor-2-salpetersäure-o-toluchinon, Zincke 417, 213, 233, Red. 214.

$C_7H_5O_5N_2Cl$ 3,5-Dinitro-4-chlor-o-kresol, u. Acetylverb., Zincke 417, 234.

3,5- — -6- — -o- —, u. Acetylverb., Zincke 417, 234.

4,5- — -3- — -o- —, Zincke-Schürmann 417, 239, 247, Acetylverb., Red. 248.

5,6- — -3- — -o- —, Zincke-Schürmann 417, 237, 241, Acetylverb., Red. 242.

$C_7H_5O_6N_2Cl_3$ 3, 4, 5 - Trichlor - o - kresol - salpetersäurechinitrol, Zincke 417, 194ff., 208, Umwandll. 209ff.

3,5,6- — -o- — - —, Zincke 417, 197ff., 217, Umwandll. 218ff.

$C_7H_5O_8N_3Cl_2$ 4,5-Dichlor-3-nitro-o-kresol-salpetersäurechinitrol, Zincke 417, 201, 231, Umwandll. 232, 233.

C_7H_5NSHg Phenylmercurirhodanid, Söderbäck 419, 268.

$C_7H_6O_2NCl$ 3,4-Chloramino-p-toluchinon, Zincke-Schürmann 417, 240, 253.

$C_7H_6O_3NCl$ 3-Nitro-5-chlor-o-kresol, u. Acetylverb., Zincke 417, 222.

4- — -3- — -o- —, Zincke-Schürmann 417, 239, 246, Acetylverb., Einw. v. HNO_3 247.

6- — -3- — -o- —, Zincke-Schürmann 417, 237, 240, Acetylverb., Einw. v. HNO_3 241.

Digitized by Google

$C_7H_6O_4NCl$ 6-Nitro-5-chlor-2,3-dioxytoluol, u. Diacetylverb., Zincke 417, 228.

$C_7H_6O_5NCl$ 5-Chlor-2-salpetersäure-o-toluchinon, Zincke 417, 224, Red. 200, 226ff.

$C_7H_6O_6N_2Cl_2$ 3,5-Dichlor-o-kresol-salpetersäurechinitrol, Zincke 417, 199ff., 221. Umw. 222ff.

$C_7H_7ONCl_2$ 3-Amino-4,5-dichlor-o-kresol, u. Di- u. Triacetylverb., Zincke 417, 211.
3- — -5,6- — -o- —, u. Diacetylverb., Zincke 417, 219, Einw. v. Cl 220.

$C_7H_7ON_2Cl$ Imidchinon . aus 4,5-Diamino-3-chlor-o-kresol, Zincke-Schürmann 417, 240, 252.

C_7H_8ONCl 3-Amino-5-chlor-o-kresol, u. Diacetylverb., Zincke 417, 223, Einw. v. Cl 224.

$C_7H_8O_2NCl$ 6-Amino-5-chlor-2,3-dioxytoluol, u. Tri- u. Tetraacetylverb., Zincke 417, 200, 227, Einw. v. Cl 230.
3-Chlor-2,5-dioxy-4-aminotoluol, u. Triacetylverb., Zincke-Schürmann 417, 253.

$C_7H_9ON_2Cl$ 4,5-Diamino-3-chlor-o-kresol, u. Triacetylverb., Zincke-Schürmann 417, 239, 248, Azin mit Phenanthrenchinon, Einw. v. Cl 249, Oxyd. an Luft 240, 252, desgl. m. $FeCl_3$ 253.
5,6- — -3- — -o- —, u. Triacetylverb., Zincke-Schürmann 417, 237, 242, Azin m. Phenanthrenchinon, Einw. v. Cl 244.

C_8-Gruppe.

C_8H_{10} Äthylbenzol, phys. Eig., v. Auwers 419, 105.
o-, m- u. p-Xylol, phys. Eig., v. Auwers 419, 107, 108.

C_8H_{14} 1,2-Dimethylcyclohexen-1, Meerwein 417, 257, 268, Dibromid 268, Nitrosochlorid, Nitrolpiperidid 269.
1,2- — (-3 u. -4, Gemisch), Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 100.

C_8H_{16} 1,2-Dimethylcyclohexan, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 97.
1,4- —, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 98.

8II

$C_8H_6O_2$ o-Phthalaldehyd, Kondens. mit Dimethylanilin, Weitz 418, 1ff., 12, 13, 15.

$C_8H_6O_4$ Phthalsäure, Kond. v. — -äthylester m. Fluoren, Wislicenus u. Neber 418, 274ff., 280.

C_8H_8O Phenylvinylalkohol, Verb. mit HgCl(OH), Manchot 417, 104.

$C_8H_8O_3$ Methyläthersalicylsäure, Claisen 418, 87.

$C_8H_8O_4$ Guajacolcarbonsäure, Methylester u. Allyläther dess., Claisen 418, 116.

Digitized by Google

$C_8H_8N_2$ 1-Methylbenzimidazol, Darst., Verh. geg. NH_2OH, Skraup 419, 72.

$C_8H_{10}O_3$ 5,5-Dimethyl-1-cyclopenten-3-on-1-carbonsäure, aus Dehydroisofenchosäure, Toivonen 419, 182, 184, 208, Semicarb., Phenylhydr., Methylester 210, Identität m. einer Säure $C_8H_{10}O_3$ v. Perkin jr., Thorpe u. Walker 186, 211, Einw. v. Br 188, 212, Red. 213, Oxyd. 185, 214.

$C_8H_{11}N$ 1-Amino-3-äthylbenzol (m-Äthylanilin), Darst., Mayer-English 417, 66, 83, Überf. in 1-Nitril 85.
Dimethylanilin, Kondens. mit o-Phthalaldehyd, Weitz 418, 1ff., 12, 13, 15.

$C_8H_{12}O_3$ 5,5-Dimethylcyclopentan-3-on-1-carbonsäure, Toivonen 419, 213.

$C_8H_{12}O_4$ α,δ-Diketo-β,β-dimethylcapronsäure, aus Dehydroisofenchosäure, Toivonen 419, 182, 204, Oxyd. mit H_2O_2 207, Einw. v. Basen 184, 208.

$C_8H_{14}O$ 1,2-Dimethylcyclohexanon-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 99, Semicarbazon 100.
1,1-Methylacetylcyclopentan, u. Semicarb., Meerwein 417, 264, Red. 267.

$C_8H_{14}O_2$ 2,3,4-Trimethyl-2-oxypentansäure(-4)-lacton, Willstätter u. Hatt 418, 155.

$C_8H_{15}Cl$ 1,2-Dimethylcyclohexylchlorid-2, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 96.
1,4- — -4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 98.

$C_8H_{16}O$ 1,2-Dimethylcyclohexanol-2, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 96.
1,2- — -4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 99.
Methylhexylketon, Phenylhydrazon-m-carbonsäure, Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 127.
1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan, Darst., Meerwein 417, 257, 267, H_2O-Absp.: Bildg. v. 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen 257ff., 268.

$C_8H_{16}O_2$ Dimethyl-n-butylessigsäure, Meerwein 419, 149.
Triäthylessigsäure, Meerwein 419, 153, Na-Salz 154.

$C_8H_{16}O_3$ 2,3,4-Trimethyl-3-oxypentansäure-4, Äthylester, Willstätter u. Hatt 418, 154, Umwandl. in d. Lacton d. 2,3,4- — -2- — -4 155.

$C_8H_{18}O_2$ Dimethylmonobutylglykol, Darst., Meerwein 419, 145.

$C_8H_{18}N_2$ p-Aminotrimethylpiperidin, α- u. β-Form, Darst., Isomerie, Dithiocarbaminate, Eso-Thioharnstoff, Di- — -thioharnstoffe, Harries 417, 108ff., 135ff. Vers. zur Darst. v. andern Derivaten mit Para-Ringschluß 114, 147ff., Einw. v. $CSCl_2$ 147, 151, v. $ClCO_2C_2H_5$ 148, 151, v. CO_2 150; Dibenzoylverb. 153, 157, Phenyl-harnstoff u. -thioharnstoff 154, 158, 160, Harnstoff 156, 160, symm. Di- — -harnstoff 157, 162.

Digitized by Google

8 III

$C_8H_7O_3N$ m-Nitroacetophenon (Methyl-3-nitrophenylketon), Darst., Red. z. Amin, Mayer-English **417**, 82, 83.

$C_8H_7N_3S_2$ Phenyldiimidodithioazolidin (Thiuret), a. Rhodandihydrochlorid, HCl- u. HJ-Verb., Söderbäck **419**, 317, 318.

$C_8H_8O_4S$ ω-Phenacylsulfosäure, Ba-Salz, Schroeter **418**, 254.

$C_8H_8O_5S$ o-Oxyphenacyl-ω-sulfosäure, Ba-Salz, Schroeter **418**, 255.

C_8H_9ON m-Amidoacetophenon, Darst., Azin, Hydrazon u. N_2-Spaltg. dess., Mayer-English **417**, 83, 84.

$C_8H_{10}ON_4$ Pyrazolylpyrazolon, Wolff u. Thielepape **420**, 281.

$C_8H_{10}O_3Br_2$ 1,2-Dibrom-5,5-dimethylcyclopentan-3-on-1-carbonsäure, u. Red., Toivonen **419**, 188, 212.

$C_8H_{10}O_6S_2$ Benzylmethionsäure, Äthylanilid („Benzylmethionid"), Schroeter **418**, 232.

$C_8H_{15}ON$ Vinyldiacetonamin, Acetylverb. (u. Oxim ders.), Harries **417**, 131, 132, Red. des Oxims 136, Einw. v. $ClCO_2C_2H_5$ 163, Methylierung 166, Semicarbazon u. Oxalat dess. 170, Einw. von Phenylhydrazin 171, v. HNO_2: Nitrosoverb. u. Oxim ders. 181, v. Amylnitrit usw.: Diisonitrosoverb. u. Nitrosamin ders. 184, 185; Benzal- u. Hydrochlorbenzalverb. 189; s. a. **418**, 258.

$C_8H_{16}O_2N_2$ Isopropylisobutyrylharnstoff, Odenwald **418**, 336.

$C_8H_{17}ON$ Vinyldiacetonalkamin (α- u. β-), Benzoylverb, („Tropein") u. Salze ders., Harries **417**, 172ff. Methylierung mit CH_2O 178, Einw. v. HNO_2. Nitrosamin 187, 188.

8 IV

$C_8H_7O_6NS$ o-Nitrophenacyl-ω-sulfosäure, Ba-Salz, Schroeter **418**, 255.

$C_8H_9O_8NS_2$ p-Nitrobenzylmethionsäure, Äthylanilid (Nitrobenzylmethionid), Schroeter **418**, 232.

C_9-Gruppe.

C_9H_{12} Hemellithol (1,2,3-Trimethylbenzol), Darst., phys. Eig., v. Auwers **419**, 116, 117.
Isopropylbenzol (Cumol), phys. Eig., v. Auwers **419**, 106.
Mesitylen, phys. Eig., v. Auwers **419**, 118.
o-, m- u. p-Methyläthylbenzol, Darst., phys. Eig., v. Auwers **419**, 109, 110.
Propylbenzol, phys. Eig., v. Auwers **419**, 106.
Pseudocumol, Darst., phys. Eig., v. Auwers **419**, 118.

Digitized by Google

C_9H_{16} 1,2,5-Trimethylcyclohexen-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 105.

C_9H_{18} 1,1,3-Trimethylcyclohexan, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 89, 109.
1,2,5- —, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 104.
1,3,5- —, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 102.

9II

C_9H_8O 1-Methylcumaron, Claisen 418, 84.

C_9H_9N m-Äthylbenzonitril (1-Äthyl-3-cyanbenzol), Darst., Verseifg., Mayer-English 417, 85, 87.

$C_9H_{10}O$ o-Allylphenol, Konstit., Claisen 418, 71, 77, Darst. a. d. Allyläther 79, a. — -carbonsäuren 80, Phenylcarbaminat, Methyläther 82, Acetat 83, Umlag. in Propenylphenol 86, Red. 88, Allyläther 90, Nitrosierung 99.
1-Äthyl-2-benzaldehyd, Darst., Mayer-English 417, 62, 63, 73, 74, Kond. mit o-nitrophenylessigs. Na 65, 79.
1- — -3- —, Darst., Mayer-English 417, 88.
Phenolallyläther, Darst., Claisen 418, 78, Umlag. in C-Allyl- 79.
o-Propenylphenol (o-Anol), Claisen 418, 86, Methyläther 87.

$C_9H_{10}O_2$ o-Äthyl-benzoesäure, elektrolyt. Red. z. — -benzylalkohol, Mayer-English 417, 69, Darst. d. Aldehyds mit Ca-Formiat 73.
m- — -, Darst., Red. z. — -benzylalkohol, Mayer-English 417, 87.

$C_9H_{11}Br$ o-Äthylbenzylbromid(1-Äthyl-2-brommethylbenzol), Darst. u. Einw. v. KCN, Mayer-English 417, 71, v. Hexamethylentetramin 63, 74.
m- — (1- — -3- —), Darst., Einw. v. KCN, Mayer-English 417, 87.

$C_9H_{12}O$ o-Äthylbenzylalkohol (1-Äthyl-2-oxymethylbenzol), Darst. a. d. Benzoesäure, Mayer-English 417, 69, Einw. v. HBr 71, Oxyd. z. Aldehyd 74.
m- —, Darst. a. d. Benzoesäure, Mayer-English 417, 87, Einw. v. HBr, Oxyd. z. Aldehyd 88.
o-Propylphenol, Claisen 418, 88, 90.

$C_9H_{14}O$ Pulegenon (Δ^3-Methylisopropylcyclopentenon-2), Bildg. aus Menthon, Wallach 418, 36ff., 49, Semicarb., Red. 50.
1,1,3-Trimethylcyclohexen-2-on-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 110.

$C_9H_{16}O$ Butyrylcyclopentan, u. Oxim, Semicarb., Meerwein 419, 160.
Cyclohexanol-allyläther, Darst., Umlag.-Vers., Claisen 418, 73, 97.
Dihydrocampherphoron, aus Pulegenon, Wallach 418, 50.

Digitized by Google

Propionylcyclohexanon, u. Oxim, u. Semicarb., Meerwein 419, 167.
1,1,3-Trimethylcyclohexanon-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 111.
1,2,5- — -4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 103, Semicarb. 104.

$C_9H_{16}O_2$ 1,1-Äthylcyclohexancarbonsäure, Meerwein 419, 168.
1,1-Propylcyclopentancarbonsäure, Meerwein 419, 165.

$C_9H_{17}Cl$ 1,3,5-Trimethylcyclohexylchlorid-5, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 101.

$C_9H_{18}O$ 1,2,5-Trimethylcyclohexanol-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 103.

$C_9H_{18}O_2$ Äthylpentamethylenglykol, Meerwein 419, 165, H_2O-Absp. 166, 167.
Methyldipropylessigsäure, Meerwein 419, 142.
Propyltetramethylenglykol, H_2O-Absp., Meerwein 419, 159, 160.

$C_9H_{20}N_2$ p-Aminotetramethylpiperidin, Darst., Harries 417, 118, 119, HCl-, HBr-Verb. 120, Acetylverb. u. Acetat ders. 121, 120, Einw. v. HNO_2 121, v. CS_2: Thiocarbaminsäure u. — -Salz 122, Di- — -thioharnstoff 123, 124.

9III

$C_9H_8OCl_2$ o-, p-Dichlor-o-allylphenol, Claisen 418, 58.

$C_9H_9O_2N$ p-Nitroso-o-allylphenol (Allylchinonmonoxim), Claisen 418, 99, Red. 100.

$C_9H_9O_3N$ Verb. (?) a. o-Äthylbenzaldehyd u. o-nitrophenylessigs. Na, Mayer-English 417, 65, 79.

$C_9H_9O_4N$ Lutidindicarbonsäure, Äthylester a. Dihydro-ester + NH_2OH . HCl, Skraup 419, 57, a. Isopropyl- u. a. Benzyl-dihydroester + NH_2OH . HCl 10, 59, 61, Pikrat 60.

$C_9H_{10}N_2S$ p-Rhodandimethylanilin, a. Dimethylanilin u. Rhodan, Söderbäck 419, 275.

$C_9H_{11}ON$ p-Amino-o-allylphenol, Claisen 418, 100, 111, Umlag. in Propenylverb. 111; Acetylverb.: 102, 107, Äthyläther ders. (o-Allylphenacetin) 108, Umlag. in 1-Methyl-4-acetaminocumaran 108, Allyläther 112.
p-Aminophenolallyläther, Claisen 418, 109, Umlag. in C-Allyl. 111, Acetylverb. u. Umlag. ders. 106, 107.
p-Amino-o-propenylphenol, Claisen 418, 111.
1-Methyl-4-aminocumaran, Acetylverb., Claisen 418, 105, 108.

$C_9H_{11}O_4N$ Dihydrolutidindicarbonsäure, Einw. v. NH_2OH . HCl a. d. Äthylester, Skraup 419, 57, desgl. v. CH_3MgJ. 64.

Digitized by Google

$C_9H_{12}O_6S_2$ Methylbenzylmethionsäure, Äthylanilid („Methylbenzylmethionid"), Schroeter 418, 235.

$C_9H_{15}O_3N$ Carboxyvinyldiacetonamin, Äthylester: Harries 417, 163, Oxim u. Red. dess. 164.

$C_9H_{16}N_2S$ *a*, p-Trimethylpiperidin-eso-thioharnstoff, Konstit., Verh., Harries 417, 109ff., 144ff.

$C_9H_{17}ON$ N-Methylvinyldiacetonamin, u. HBr-Verb., Oxim (u. Pikrat dess.), Harries 417, 166ff.
Triacetonamin, Di-isonitrosoverb., Harries 417, 117, Red. des Oxims 118, 119, Semicarbazon 171, Einw. v. Amylnitrit usw.: Diisonitrosoverb. 186.

$C_9H_{18}O_2N_2$ p-Aminocarboxytrimethylpiperidin, Äthylester u. Pikrat dess., Harries 417, 164.
p-Trimethylpiperidylcarbaminsäure (*α*- u. *β*-), Äthylester, Chlorhydr., Pikrat, Harries 417, 148, 151, Verh. 149, Trimethylpiperidin-Salz 150, 152.

$C_9H_{18}N_2S_2$ Thiocarbaminsäure aus *α*- u. *β*-Aminotrimethylpiperidin, — -Salze dieser Basen, Isomerie (*α*-, a- u. b-Form, *β*-Form), Verh., Harries 417, 108ff., 138ff.

$C_9H_{19}ON$ N-Methyl-*α*- u. *β*-vinyldiacetonalkamin, Benzoylverb. u. Salze ders., Harries 417, 179, 180.
Triacetonalkamin, Harries 417, 121.

$C_9H_{19}ON_3$ p-Trimethylpiperidinharnstoff (*α*- u. *β*-), u. HCl-Verb., Harries 417, 156, 160.

9 V

$C_9H_{12}O_2NSCl$ Chlormethylsulfonsäureäthylanilid, Schroeter 418, 245.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{12}$ o, *α*-Dimethylstyrol, Darst., Red., v. Auwers 419, 113.

$C_{10}H_{14}$ p-Diäthylbenzol, Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 115.
o-, m- u. p-Methylisopropylbenzol (Cymol), Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 112—114.
o-, m- u. p-Methylpropylbenzol, Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 111, 112.
Prehnitol, Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 119.

$C_{10}H_{16}$ Fenchen, Unterss. über die Konstit. d. — -Kohlenwasserstoffe, Qvist 417, 278ff.; —e aus D,l-Fenchylalkohol 278, 296, 300ff., aus Isofenchylalkohol 287, 312ff.
l, *α*- —, Darst. v. reinem —, Qvist 417, 287, 309, 310, Add. v. H_2O 311, v. Br 321.
d, *β*- —, Darst., Eig., Qvist 417, 282, 288, 314, Oxyd. 315, Add. v. HCl u. v. H_2O 316, v. Br 317, v. NOCl 289, 317.

Digitized by Google

l-Isofenchylen, Darst., Qvist 417, 290, 318, Oxyd., Add. v. HCl 319, Nitrosochlorid, Nitrosat 320.
β-Pinolen (d-Cyclofenchen), Entstehg., Qvist 417, 280, 285, 286, 290, Darst., Eig. 297, 302, 307, Dibromid 291, 308, 321, Add. v. H_2O 308, v. HCl 309.

$C_{10}H_{18}$ 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexen-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 109.

$C_{10}H_{20}$ 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexan, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 89, 108.

10II

$C_{10}H_9N$ γ-Methylchinolin (Lepidin), Reinigung, Meisenheimer 420, 221, Kond. m. CH_2O 222.

$C_{10}H_{11}N$ o-Äthylphenylessigsäure-nitril, Darst., Verseifg., Mayer-English 417, 71.
m- — - —, Darst., Verseifg., Mayer-English 417, 87.

$C_{10}H_{12}O$ o-Allylphenolmethyläther (o-Esdragol), Claisen 418, 82, Umlag. in o-Anethol 87.
o-Anethol, Claisen 418, 87.
p-Äthylacetophenon, phys. Eig., v. Auwers 419, 116.
Phenylvinyläther, Einw. v. Hg-Acetat, Manchot 417, 102, 104.

$C_{10}H_{12}O_2$ o-Äthylphenylessigsäure, Synth., Mayer-English 417, 62, Darst. 72, Äthylester 73, Kond. m. o-Nitrobenzaldehyd 65, 80.
m- —, Synth., Mayer-English 417, 66, Darst. 87, Kond. d. K-Salzes m. o-Nitrobenzaldehyd 67, 88.
o-Eugenol (o-Allylguajacol), Bildg. a. Allylätherguajacolcarbonsäure, Claisen 418, 116.
p- — (p- —), Synthese aus Guajacol, Claisen 418, 113ff., 115, 120.

$C_{10}H_{12}O_3$ 3-Propylsalicylsäure, u. Acetylverb. u. CO_2-Absp., Claisen 418, 89.

$C_{10}H_{14}O$ Carvon, Phenylhydrazon-m-carbonsäure, Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 128.
m-Tolyläthylcarbinol, Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 111.

$C_{10}H_{14}O_3$ Säure aus Tetrahydroeucarvondibromid, Wallach 418, 64, 65.

$C_{10}H_{14}O_4$ Dehydroisofenchosäure, Konstit., Bildg. v. d-, l- u. d,l- —, Toivonen 419, 177ff., Darst. 189, d- — 194, d-Mono- u. Diäthylester 196, l- — u. Mono- u. Di-äthylester 197, d,l- — u. Mono- u. Di-äthylester 198, 199, Verh. 199ff., Add. v. HBr 180, 201, Oxyd. m. alkal. $KMnO_4$ 181ff., 202.

$C_{10}H_{16}O$ β-Dihydroeucarvon, Add. v. Br u. Verh. d. Dibromids geg. Alkali, Wallach 418, 53.

$C_{10}H_{16}O_2$ α-Cyclogeraniumsäure, Bildg. aus β-Dihydroeucarvon-dibromid, Wallach 418, 56, 58, Red. 57.

Digitized by Google

Säure aus Tetrahydroeucarvondibromid, Wallach 418, 62, Oxyd. 63.
Verb. (α-) aus 2,4-Dibrommenthon-3 + Alkali (= Diosphenol, Buccocampher), Einw. v. Br: Mono- u. Dibromid u. Abbau in Pulegenon, Wallach 418, 37ff.
Verb. (β-) aus 2,4-Dibrommenthon-3 + Alkali, Einw. v. Br usw. wie oben, Wallach 418, 37ff.
Verb. (neutral) aus Tetrahydroeucarvondibromid, Wallach 418, 66.

$C_{10}H_{16}O_3$ Säure aus Tetrahydroeucarvondibromid, Wallach 418, 64, Oxyd. 65.

$C_{10}H_{16}Br_2$ l,α-Fenchendibromid, Konstit., Qvist 417, 291, Darst. 308, 321, Red. 322.
d,β- —, Qvist 417, 317.

$C_{10}H_{18}O$ Fenchylalkohol, D,l-, L,d- u. rac. Oxalat u. Spaltg. in reine —e, Qvist 417, 294, 296; Überf. v. D,l- — in Fenchene 278, 296, 300ff.
l-iso- —, Bildg. aus d-Cyclofenchen, Qvist 417, 308, aus l,α-Fenchen 311, aus d,β-Fenchen 316; Phthalsäureester 312; Überf. in Fenchene 287, 313ff.; Chlorid 313.
Menthon, Umwandl. in Pulegenon, Wallach 418, 36ff., 49.

$C_{10}H_{18}O_2$ 2,3,4,5-Tetramethyl-Δ^1-hexensäure (-5), u. Umw. in d. isom. Decalacton, Willstätter u. Hatt 418, 159, Red. 160.
2,3,4,5-Tetramethyl-3-oxyhexansäure(-5)-lacton, Willstätter u. Hatt 418, 158, 159.
1,3,3-Trimethylcyclohexancarbonsäure-2, Wallach 418, 57.

$C_{10}H_{18}O_5$ Säure ($C_{10}H_{18}O_5 + H_2O$) aus dem Dibromid aus Buccocampher $C_{10}H_{16}O_2$, u. Ag-Salz, Wallach 418, 47.

$C_{10}H_{19}Cl$ 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexylchlorid-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 107.

$C_{10}H_{20}O$ Äthyltertiärheptylketon (3,3-Diäthyl-4-ketohexan), u. Oxyd., Meerwein 419, 153.
Menthol, Rotationsdispersion der — -Ester (s. d.) einiger Ketosäuren, Kägi 420, 33ff.; Titration einiger — -Ester v. Ketonsäuren mit Brom 83.
1,1,1-Methyldipropylaceton, Meerwein 419, 140, 142, Semicarb. 141.
n-Propyltertiärhexylketon (4,4-Dimethyl-5-ketooctan), Meerwein 419, 140, 144, Semicarb. 143.
1,2,4,5-Tetramethylcyclohexanol-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers 420, 106.

$C_{10}H_{20}O_2$ 2,3,4,5-Tetramethylhexansäure(-5), u. Ag-Salz, Willstätter u. Hatt 418, 160.

$C_{10}H_{22}O_2$ as-Dimethyl-di-n-propylglykol, Darst., Meerwein 419, 136, Pinak.-Umlag. 127, 139.
Tetraäthylglykol, H_2O-Absp., Pinakolin-Umlag., Meerwein 419, 149, 153, Darst. 151.

Digitized by Google

10 III

$C_{10}H_8O_3Cl_2$	3,5-Dichlor-2-allyloxybenzoesäure, u. Methylester u. CO_2-Absp., Claisen 418, 85.
$C_{10}H_{11}O_4N$	Kollidindicarbonsäure, aus Dihydro-ester + NH_2OH . HCl, Skraup 419, 4, 51, desgl. mit CrO_3 62, aus Äthylidenbisacetessigester 8, 54.
$C_{10}H_{12}O_4N_2$	4-Äthylidenbis-3-methyl-5-isoxazolon, aus Dihydrokollidindicarbonester + NH_2OH . HCl, Skraup 419, 4, 52, 54.
$C_{10}H_{13}O_4N$	Dihydrokollidindicarbonsäure, Äthylester: Einw. v. NH_2OH . HCl, Skraup 419, 4ff., 49, Einw. v. Oxyd.-Mitteln 5, 62, v. CH_3MgJ (Konstit.) 12, 64.
$C_{10}H_{14}O_2Br_2$	Dibromid aus d. Verb. $C_{10}H_{16}O_2$ (Buccocampher) aus 2,4-Dibrommenthon-3, Darst., Verh., Umw. in Pulegenon, Wallach 418, 44ff., Konstit. 51.
$C_{10}H_{15}OBr_3$	Tribromid aus β-Dihydroeucarvon, Wallach 418, 58.
$C_{10}H_{15}O_2Br$	Monobromid (Smp. 77—78°) aus der Verb. $C_{10}H_{16}O_2$ (Buccocampher) aus 2,4-Dibrommenthon-3, Darst., Konstit., Verh., Wallach 418, 38ff. isom. Monobromid (Smp. 100—101°) aus d. Verb. $C_{10}H_{16}O_2$ (wie oben), Wallach 418, 42.
$C_{10}H_{15}O_4Br$	β-Bromisofenchosäure, Toivonen 419, 180, 201, 202.
$C_{10}H_{16}OBr_2$	1,3-Dibrom-1,4,4-trimethylcycloheptanon-2 (Dibromid aus Tetrahydroeucarvon), Verh. geg. Alkali, Wallach 418, 59ff., gegen Na-methylat 66ff. 1,7- — -1,4,4- — -2 (β-Dihydroeucarvon-dibromid), Darst., Verh. geg. Alkali, Wallach 418, 54ff., Einw. v. Br 58.
$C_{10}H_{20}O_2N_2$	Isobutylisovalerylharnstoff, Odenwald 418, 327.
$C_{10}H_{20}N_2S_2$	Thiocarbaminsäure aus p-Aminotetramethylpiperidin, u. Salz dieser Base, Harries 417, 122, Einw. v. J 123.

10 IV

$C_{10}H_{10}O_3N_2S$	1-Naphthylhydrazin-4-sulfosäure, Verwendg. zur Reinigung von Carbonylverbb., Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 126, Verbb. m. Methylnonylketon u. m. Brenztraubensäure 129, Verb. m. d. Keton $C_{17}H_{34}O$ a. Phytol 130.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{16}$	1,2,5-Trimethyl-4-äthylbenzol (Äthylpseudocumol), Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 119. 1,3,5- — -2- — (Äthylmesitylen), Darst., phys. Eig., v. Auwers 419, 120.
$C_{11}H_{20}$	1,2,3,3,4-Pentamethyl-Δ^1-cyclohexen, u. Ozonspaltg., Meerwein 417, 272ff. 1,2,2-Trimethyl-3-isopropyl-Δ^3-cyclopenten, u. Ozonspaltg., Meerwein 417, 272ff.

Digitized by Google

11 II

$C_{11}H_9N$ — γ-Vinylchinolin, u. Pikrat, Meisenheimer **420**, 227, Pt-Salz, Oxyd. 229, Add. v. C_2H_5OH 233; dimol. — 226, 230, Chlorhydrat, Pt-Salz, Pikrat 232.

$C_{11}H_{12}O_4$ — Allylätherguajacolcarbonsäure (2-Allyloxy-3-methoxybenzoesäure) u. Umw. in o-Eugenol, Claisen **418**, 115, 117, Methylester u. Umlag. in C-Allyl- u. Überf. in p-Eugenol 115, 117ff.
C-Allylguajacolcarbonsäure (2-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzoesäure), u. Methylester, Claisen **418**, 117, Umw. in p-Eugenol 115, 120.

$C_{11}H_{13}N$ — Benzochinuclidin, Synth., Meisenheimer **420**, 219, 222ff., 237, Eig., Pt-Salz, Pikrat, Jodäthylat 238, 239.

$C_{11}H_{14}O$ — Acetomesitylen, phys. Eig., v. Auwers **419**, 120.

$C_{11}H_{18}O$ — 1,2,2,3-Tetramethyl-4-acetyl-Δ^3-cyclopenten, Semicarb., Meerwein **417**, 274, Red. 276.
1,2,3,3- — -4- — -Δ^1- —, Meerwein **417**, 275.

$C_{11}H_{20}O$ — 1,1-Äthylpropionylcyclohexan, Meerwein **419**, 167, Oxyd. 168.
2,2-Dipropylcyclopentanon, u. Semicarb., Meerwein **419**, 164.
1,2,2,3-Tetramethyl-1-acetylcyclopentan, Meerwein **417**, 270, Semicarb., Red. 271.
1,2,2,3- — -4- —, Semicarb., Meerwein **417**, 276.

$C_{11}H_{22}O$ — Methylnonylketon, Phenylhydrazon-m-carbonsäure, Willstätter, Schuppli u. Mayer **418**, 128, Naphthylhydrazon-4-sulfosäure (Na-Salz) 120, Peroxyd 143.
1,2,2,3-Tetramethyl-1,α-oxäthylcyclopentan, Darst., Meerwein **417**, 271, H_2O-Absp.: Ringerweiterung usw. 260ff., 272.

$C_{11}H_{22}O_2$ — as-Diäthylpentamethylenglykol, Darst., Meerwein **419**, 165, Pinak.-Uml. 128, 166.
Methyldi-n-butylessigsäure, Meerwein **419**, 148.

$C_{11}H_{24}N_2$ — β,p-Aminoisobutyldimethylpiperidin, u. HCl- u. Acetyl-Verb., Harries **417**, 129, 130, Einw. v. HNO_2 131.

11 III

$C_{11}H_{10}NJ$ — γ-Chinolyläthyljodid, u. Jodhydrat, Meisenheimer **420**, 224, Pikrat 226.

$C_{11}H_{11}ON$ — γ-Chinolyläthanol, Meisenheimer **420**, 222, Pikrat 224, Red. 236.

$C_{11}H_{13}ON$ — 2-Isobutylbenzoxazol, Darst., Skraup **419**, 77, Spaltg. durch HCl 88.
2-Tertiärbutylbenzoxazol, Darst., Skraup **419**, 77, Spaltg. durch HCl 88.

$C_{11}H_{14}NJ$ — Tetrahydro-γ-chinolyläthyljodid, Jodhydrat, Umw. in Benzochinuclidin **420**, 237.

Digitized by Google

$C_{11}H_{15}ON$ p-Amino-o-allylphenetol, Acetylverb. (= o-Allylphenacetin), Claisen **418**, 108.
Tetrahydro-γ-chinolyläthanol, Meisenheimer **420**, 236.

$C_{11}H_{21}ON$ Valerdiacetonamin, Red. zu cis- u. trans-Alkamin, Harries **417**, 126; Oxim u. HCl-Verbb. u. Red. dess. **128**, 129.

$C_{11}H_{23}ON$ Valerdiacetonalkamin, cis- u. trans-Form, Harries **417**, 126, 127, 131.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{16}$ Phenylcyclohexan, Meerwein **419**, 171.

12II

$C_{12}H_{14}O$ o-Allylphenolallyläther, Claisen **418**, 90, Umlag. in C-Allyl- 91.
o,o-Diallylphenol, u. Phenylcarbaminat, Claisen **418**, 91, Red. 92, Allyläther 95, Nitrosierung 102.
o,p- —, Claisen **418**, 93.

$C_{12}H_{18}O$ o,o-Dipropylphenol, Claisen **418**, 92, Phenylcarbaminat 93.
o,p- —, u. Phenylcarbaminat, Claisen **418**, 94.

$C_{12}H_{20}N_4$ Verbindung aus 3,5-Dimethylpyrazol u. C_2H_5ONa, Wolff u. Thielepape **420**, 283.

$C_{12}H_{22}O$ 2,2-Dipropylcyclohexanon, Meerwein **419**, 161, 163, Semicarb. 162, Oxyd. 163.
1,1-Propylbutyrylcyclopentan, Meerwein **419**, 161, 164, Semicarb. 162, Oxyd. 165.

$C_{12}H_{24}O$ n-Butyltertiärheptylketon (5,5-Dimethyl-6-ketodekan), Meerwein **419**, 148, Oxyd. 149.
1,1,1-Methyldi-n-butylaceton, u. Semicarb., Meerwein **419**, 146, Oxyd. 148.

$C_{12}H_{24}O_2$ as-Di-n-propyltetramethylenglykol, Darst., Meerwein **419**, 159, Pinak.-Uml. 128, 160.

$C_{12}H_{26}O_2$ as-Dimethyldi-n-butylglykol, Darst., Meerwein **419**, 144, Pinak.-Umlag. 127, 146.

12III

$C_{12}H_{10}O_2S_2$ p-Oxyphenyldisulfid, Söderbäck **419**, 281.

$C_{12}H_{10}O_3N_4$ p-Nitrophenylazohydroxyanilid, Darst., Verh., Bamberger **420**, 158.

$C_{12}H_{11}ON_3$ Phenylazohydroxyanilid, Verh., Bamberger **420**, 153, Einw. v. SO_2 156; Bildg. 167.

$C_{12}H_{12}ON_4$ Phenylazohydroxy-p-aminoanilid, Verh., Bamberger **420**, 152.

$C_{12}H_{12}N_2S_2$ p-Aminophenyldisulfid, Söderbäck **419**, 274.

$C_{12}H_{13}O_2N$ p-Nitroso-o,o-diallylphenol (Diallylchinonmonoxim), Claisen **418**, 102, Red. 103.

$C_{12}H_{15}ON$ p-Amino-o-allylphenolallyläther, Acetylverb. u. Umlag. ders. in C-Allyl-, Claisen **418**, 112.

Digitized by Google

p- — -o,o-diallylphenol, Claisen **418**, 113, Acetylverb. 112.

$C_{12}H_{17}O_4N$ Isopropyldihydrolutidindicarbonsäure, Einw. v. NH_2OH . HCl a. d. Äthylester, Skraup **419**, 10, 59.

12 IV

$C_{12}H_8O_2NCl$ 1-Chlorindophenol, Heller **418**, 270, Einw. von Anilin 271.

$C_{12}H_{10}ON_3Br$ p-Bromphenylazohydroxyanilid, Darst., Verh., Bamberger **420**, 164.
Phenylazohydroxy-p-bromanilid, Darst., Verh., Bamberger **420**, 163, 169.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}$ Fluoren, Kond. m. Phthalsäureester, Wislicenus u. Neber **418**, 274ff., 280.

$C_{13}H_{12}$ Diphenylmethan, Bildg. aus Benzylchlorid + C_6H_6 mit Ag-Methionat od. -Sulfat als Katalys., Schroeter **418**, 165, 198, 199.

13 II

$C_{13}H_{18}O_3$ 3,5-Dipropylsalicylsäure u. CO_2-Absp., Claisen **418**, 94.

$C_{13}H_{20}N_2$ β,p-Aminophenyldimethylpiperidin, u. HBr-Verb., Harries **417**, 133, 134.

13 III

$C_{13}H_9ON$ 2-Phenylbenzoxazol, Darst., Eig., Skraup **419**, 80, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{13}H_{11}ON$ p-Tolylchinonimid, Heller **418**, 264, Einw. v. Anilinen 265, 267, Spaltg. m. HCl 266.

$C_{13}H_{11}O_3N$ 1,1-Methoxyindophenol, Heller **418**, 269, Einw. v. Anilin 270.

$C_{13}H_{12}O_6S_2$ Methionsäurediphenylester („Methionol"), Darst., Verh., Schroeter **418**, 167, 168, 173, 204, Ag-Salz 206, Einw. v. Br 207, v. NH_3 u. NH_2 . C_2H_5 211ff., Alkylierung (Methyl-, Äthyl-, Dimethyl-, Methyläthyl-) 224ff., Benzoylverb. 235, Spaltg. v. Alkyl- u. Acyl- — 179, 248, 250.

$C_{13}H_{13}ON$ p-Oxy-p'-methylphenylamin, Darst., Oxyd., Heller **418**, 264.

$C_{13}H_{13}ON_3$ Phenylazohydroxy-p-toluid, Verh., Bamberger **420**, 161, Bildg. 168.
p-Tolylazohydrooxyanilid, Darst., Verh., Bamberger **420**, 160, 168.

$C_{13}H_{15}ON$ γ-Chinolyläthyläther, u. Pikrat, Meisenheimer **420**, 233, Pt-Salz 235.
2-Cyclohexylbenzoxazol, Darst., Skraup **419**, 79, Spaltg. durch HCl 88.

Digitized by Google

$C_{13}H_{17}ON$ Benzaldiacetonamin, Nitrophenylhydrazon, Harries 417, 172.
2-n-Hexylbenzoxazol, Darst., Skraup 419, 78, Spaltg. durch HCl 88.

$C_{13}H_{21}O_2N$ Cyanessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 55.

13 IV

$C_{13}H_8ONCl$ 2-p-Chlorphenylbenzoxazol, Darst., Skraup 419, 84, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{13}H_8ONBr$ 2-p-Bromphenylbenzoxazol, Darst., Skraup 419, 85, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{13}H_{12}ON_3Br$ p-Bromphenylazohydroxy-p-toluidid, Darst., Verh., Bamberger 420, 166.
p-Tolylazohydroxy-p-bromanilid, Darst., Verh., Bamberger 420, 165.

$C_{13}H_{12}O_8N_4S_2$ Methionsäure-p-nitranilid, Schroeter 418, 222.

$C_{13}H_{14}O_4N_2S_2$ Methionsäureanilid, u. Na- u. Ba-Salz, Schroeter 418, 218, Acetyl- u. Benzoylverb. 219.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}$ Phenanthren, Einw. v. Cl in CS_2, Sandqvist 417, 18, 30.

14 II

$C_{14}H_8Cl_2$ 9,10-Dichloranthracen (aus Phenanthren + Cl_2), Sandqvist 417, 20, 31.

$C_{14}H_9Cl$ 10-Chlorphenanthren, Sandqvist 417, 20, 32, Sulfonierung 33.

$C_{14}H_{10}O$ Anthranol und Anthron, Alkylierung, Meyer-Schlösser 420, 120ff., Einw. v. Dimethylsulfat 128, v. CH_3J 130, v. Diäthylsulfat 131, v. C_2H_5J 132.

$C_{14}H_{10}O_2$ α-Oxyanthron und α-Oxyanthranol, Desmotropie, Meyer-Sander 420, 114, 118, Diacetat 119.

$C_{14}H_{10}O_3$ 1-Oxy-9-oxanthron und 1-Oxyanthrahydrochinon, Desmotropie, Meyer-Sander 420, 115, 120, 121.

$C_{14}H_{10}O_4$ 1,4-Dioxy-oxanthron („Chinizarinhydrür") und 1,4-Dioxyanthrahydrochinon, Desmotropie, Meyer-Sander 420, 116, 122, 123.

$C_{14}H_{10}O_5$ 1,2,4-Trioxyanthrahydrochinon und 1,4-Diketo-2-oxy-1,2,3,4-tetrahydroanthrahydrochinon (Leukochinizarin I) = Enol- u. Ketoform des Leukopurpurins, Meyer-Sander 420, 117, 124.

$C_{14}H_{10}Cl_2$ 9,10-Phenanthrendichlorid, Sandqvist 417, 20, 32.

$C_{14}H_{24}O_3$ Acetessigsäure-menthylester, Semicarbazon, Kägi 420, 66.

$C_{14}H_{30}O$ Diheptyläther, Darst., Schroeter 418, 201.

Digitized by Google

14 III

$C_{14}H_9O_2Br$ 1-Oxy-9-bromanthron, Meyer-Sander 420, 119.

$C_{14}H_9N_3S_2$ Dirhodandiphenylamin, a. Diphenylamin u. Rhodan, Söderbäck 419, 277.

$C_{14}H_{10}O_3S$ Phenanthren-3-sulfosäure, Bromierung des K-Salzes, Sandqvist 417, 2, 4.

$C_{14}H_{11}ON$ 2-Benzylbenzoxazol, Darst., Skraup 419, 79, Spaltg. durch HCl 89.
2-p-Tolylbenzoxazol, Darst., Skraup 419, 82, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{14}H_{11}O_2N$ 2-p-Anisylbenzoxazol, Darst., Skraup 419, 83, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{14}H_{14}O_6S_2$ Methylmethionsäurediphenylester (Methylmethionol), Schroeter 418, 224.

$C_{14}H_{16}ON_4$ Phenylazohydroxy-p-dimethylaminoanilid, Verb., Bamberger 420, 147, Vers. d. Methylierung 149.

14 IV

$C_{14}H_9O_3SCl$ I. 10-Chlor-phenanthren-3- od. -6-sulfosäure, Sandqvist 417, 17ff., 20, 33, Anisotropie u. Viscosität der wäßr. Lösg. 21, Salze 23ff., Methyl- u. Äthylester 26, Chlorid (Darst. a. d. Chlorid der 10-Bromverb.) 17, 27, Amid, Anilid 29.

$C_{14}H_9O_3SBr$ I. 10-Brom- — -3- od. -6- —, Einw. v. PCl_5 a. d. Chlorid, Sandqvist 417, 17, 27.
II. 10- — · — -3- od. -6- —, Sandqvist 417, 1ff., 5, Salze 8ff., Methyl-, Äthylester 11, 12, Chlorid 13, Amid, Anilid 14.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{32}$ Paraffin aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 138.

15 II

$C_{15}H_{10}O$ Methylenanthrachinon (Anthrachinonmethid), Meyer 420, 134, Dibromid 136.

$C_{15}H_{12}O$ Anthranol-methyläther, Meyer-Schlösser 420, 128.

$C_{15}H_{13}N$ N-Methylmesoanthramin, u. Chlorhydrat, Meyer-Schlösser 420, 133.

$C_{15}H_{18}O$ o,o-Diallylphenolallyläther, Claisen 418, 95, Umlag. in C-Allyl- 96.
o,o,p-Triallylphenol, Claisen 418, 96, Red. 97.

$C_{15}H_{24}O$ o,o,p-Tripropylphenol, Claisen 418, 97.

15 III

$C_{15}H_{10}OBr_2$ 10-Brommethyl-10-bromanthron, Meyer-Schlösser 420, 131.

Digitized by Google

$C_{15}H_{11}ON$ 2-Styrylbenzoxazol (?), Darst., Skraup **419**, 85, Spaltg. durch HCl 47, 88.

$C_{15}H_{11}OCl$ 10-Chloranthranol-methyläther, Meyer-Schlösser **420**, 129.

$C_{15}H_{11}OBr$ 10-Bromanthranol-methyläther, Meyer-Schlösser **420**, 129.

$C_{15}H_{13}O_4N$ γ-Phenyllutidindicarbonsäure, Äthylester (u. Pikrat dess.) a. Dihydro-ester + NH_2OH . HCl, Skraup **419**, 59.

$C_{15}H_{15}O_4N$ γ-Phenyldihydrolutidindicarbonsäure, Einw. v. NH_2OH . HCl a. d. Äthylester, Skraup **419**, 58.

$C_{15}H_{16}O_6S_2$ Äthylmethionsäurediphenylester (Äthylmethionol), Schroeter **418**, 225.
Dimethylmethionsäurediphenylester (Dimethylmethionol), Schroeter **418**, 225, Spaltg. durch Alkali 179, 249.
(o-, m- u. p-)Kresomethionol (Kresionol, Methionsäurekresylester), Schroeter **418**, 208, Mono- u. Di-methyl-Verb. 226, Benzoylverbb. 236.

$C_{15}H_{23}ON_3$ p-Trimethylpiperidinphenylharnstoff (α- u. β-), Harries **417**, 154, 158.

$C_{15}H_{23}N_3S$ p-Trimethylpiperidinphenylthioharnstoff (α- u. β-), Harries **417**, 154, 160.

15 IV

$C_{15}H_{15}O_4NS$ p-Toluolsulfomethylanthranilsäure, u. Chlorid, Schroeter **418**, 239.

$C_{15}H_{18}O_4N_2S_2$ Methionsäure-anilid-äthylanilid, Schroeter **418**, 221.
— -methylanilid, Schroeter **418**, 220.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{14}O$ Anthranoläthyläther, Meyer-Schlösser **420**, 131.
10-Dimethylanthron, Meyer-Schlösser **420**, 131.
10-Methylanthranol-methyläther, Meyer-Schlösser **420**, 130.

$C_{16}H_{16}O_2$ α,α-Diphenylbuttersäure, Meerwein **419**, 158.

$C_{16}H_{18}O$ Di-β-phenäthyläther, Darst., Schroeter **418**, 202.

$C_{16}H_{26}O_4$ Diacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi **420**, 46, 71.

$C_{16}H_{28}O_3$ Äthylacetessigsäure-menthylester, opt. Verh., Kägi **420**, 62.

$C_{16}H_{30}O_2$ Pinakon aus 1,1-Methylacetylcyclopentan, Meerwein **417**, 267.

$C_{16}H_{32}O_2$ Säure aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer **418**, 135, 144, Ag-Salz, Amid 147.

16 III

$C_{16}H_{11}O_2N$ α-Naphtholindophenol, Heller **418**, 262, 268, Einw. v. Anilin 269.

Digitized by Google

$C_{16}H_{15}ON$ 2-Dimethylaminoanthron, Darst., Weitz **418**, 29, Kond. m. Benzaldehyd 30.

$C_{16}H_{17}O_4N$ Benzyldihydrolutidindicarbonsäure, Einw. von NH_2OH . HCl a. d. Äthylester, Skraup **419**, 10, 60.

$C_{16}H_{18}O_6S_2$ Äthylmethylmethionsäurediphenylester (Äthylmethylmethionol), Schroeter **418**, 226.
Methyl-(o-, m- u. p-)kresomethionol (Methylkresionol), Schroeter **418**, 226.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{34}$ Olefin aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer **418**, 138, Ozonspaltg. 145.

$C_{17}H_{36}$ Paraffin aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer **418**, 138.

17 II

$C_{17}H_{14}O_2$ 7- od. 5-Äthylphenanthren-9-carbonsäure, Darst., Konstit., Mayer-English **417**, 67, 68, 89, 92, Vers. d. CO_2-Absp. 91, Oxyd. 92.

$C_{17}H_{16}O_3$ α-(o-Äthylphenyl)-β-(o-oxyphenyl)-acrylsäure, Mayer-English **417**, 82.
α-(m- —)-β-(o- —)- —, Mayer-English **417**, 67, 89.
Diphenylmethylacetessigsäure, Äthylester, Kägi **420**, 64, Menthylester (Darst. u. opt. Verh.) 36, 65ff.

$C_{17}H_{18}O$ 1,1,1-Diphenyläthylaceton, u. Semicarb., Meerwein **419**, 157, Oxyd. u. Spaltg. 158.

$C_{17}H_{20}O_2$ 1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykol, Darst., Meerwein **419**, 156, Pinak.-Uml. 154, 157.

$C_{17}H_{30}O_3$ Isopropylacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi **420**, 63.

$C_{17}H_{34}O$ Keton aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer **419**, 125, Reinig. m. Naphthylhydrazin-4-sulfosäure 130, m. Semicarbazid 134, Eig. 136, Red. 137, Oxyd. 138, 143, Einw. v. Ozon (Peroxyd) 140.

$C_{17}H_{36}O$ Alkohol aus Phytol, Willstätter, Schuppli u. Mayer **418**, 137.

17 III

$C_{17}H_{11}ON$ 2-α-Naphthylbenzoxazol, Darst., Skraup **419**, 83, Spaltg. durch HCl 89.

$C_{17}H_{15}O_4N$ α-(o-Äthylphenyl)-β-(o-nitrophenyl)-acrylsäure, Mayer-English **417**, 65, 80, Red. 81.
α-(m- —)-β-(o- —)- —, Mayer-English **417**, 67, 88, Red. 89.

$C_{17}H_{17}O_2N$ α-(o-Äthylphenyl)-β-(o-aminophenyl)-acrylsäure, u. Vers. d. Phenanthrenbildg., Mayer-English **417**, 81.

Digitized by Google

α-(m- —)-β-(o- —)- —, u. Diazotierg. (Phenanthrenbildg.), Mayer-English 417, 67, 68, 89.

$C_{17}H_{20}O_6S_2$ Dimethyl-(o-, m- u. p-)kresomethionol (Dimethylkresionol), Schroeter 418, 226, Spaltg. durch Alkali 249.

$C_{17}H_{34}ON_4$ sym. Di-p-trimethylpiperidinharnstoff (α- u. β-), HCl-Verb., Harries 417, 157, 162.

$C_{17}H_{34}N_4S$ Di-p-trimethylpiperidylthioharnstoff, isomere Formen, Harries 417, 110ff., α,a-Form (u. HCl-, HJ-Verb.) 139, α,b-Form u. HCl-Verb. 141, 147, β-Form 143.

17 IV

$C_{17}H_{18}O_8N_2S_2$ Methionylphenylglykokoll, Diäthylester, Schroeter 418, 216.

$C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$ Methionsäureäthylanilid = „Methionid", Verh., Umsetz., Schroeter 418, 170, 173ff., C-Methyl-Verb. 228, C-Äthyl- 230, desgl. Allyl- 231, desgl. Benzyl- 232, p-Nitrobenzyl-, Dimethyl- 233, Methyläthyl-, Methylallyl- 234, Methylbenzyl- 235; C-Acylverbb. (Formyl, Acetyl, Propionyl, Benzoyl, Nitrobenzoyl, p-Toluolsulfomethyl-anthranoyl, Acetylsalicyl, Carboxäthyl, Äthoxalyl) 236—242; Cl-, Br-, J-, Di-Cl-Verb. 243, 244; Spaltg. v. Alkyl- u. Acylmethioniden durch Alkali u. Säuren 179, 181, 248, 250ff.

$C_{17}H_{22}O_6N_2S_2$ Methionsäurephenetidid, u. Di-N-methyl-, -äthyl- u. -acetylverb., Schroeter 418, 221, C-Methyl-di-N-äthylverb. 229, desgl. C-Äthyl- — — 231.

17 V

$C_{17}H_{20}O_4N_2S_2Cl_2$ Dichlormethionid, Schroeter 418, 244.

$C_{17}H_{21}O_4N_2S_2Cl$ Chlormethionid, Schroeter 418, 243, Spaltg. 245.

$C_{17}H_{21}O_4N_2S_2Br$ Brommethionid, Schroeter 418, 243.

$C_{17}H_{21}O_4N_2S_2J$ Jodmethionid, Schroeter 418, 244.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{18}O$ 10-Äthylanthranol-äthyläther, Meyer-Schlösser 420, 132.

$C_{18}H_{30}O_5$ Acetbernsteinsäure-äthyl-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 35, 77ff.

$C_{18}H_{32}O_3$ Diäthylacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 62.

18 III

$C_{18}H_{14}ON_2$ 3-Phenylaminoindophenol, Heller 418, 273.

$C_{18}H_{14}O_4N_2$ Di-(p-oxyanilino-)chinon, Heller 418, 266.

$C_{18}H_{16}ON_2$ p-Oxydiphenyl-p-phenylendiamin (p-Oxy-p-anilinodiphenylamin), Darst., Heller 418, 272, Oxyd. 273.

Digitized by Google

18 IV

$C_{18}H_{22}O_5N_2S_2$ Formylmethionid, Schroeter 418, 236, Cu-Salz 237, Spaltg. durch HCl 182, 252.

$C_{18}H_{24}O_4N_2S_2$ Methylmethionid, Schroeter 418, 228.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{20}O$ 1,1-Phenylbenzoylcyclohexan, Meerwein 419, 169, Spaltg. durch Alkali 171.

$C_{19}H_{22}O_2$ as-Diphenylpentamethylenglykol, Zerfall durch Hitze od. Alkali, Meerwein 419, 169, Umlag. in α- u. β-Pinakolin 170.

$C_{19}H_{24}O_2$ Phenylpropiolsäure-menthylester, opt. Verh., Kägi 420, 55.

$C_{19}H_{26}O_3$ Benzoylessigsäure-menthylester, opt. Verh., Kägi 420, 47, 74, Semicarbazon 73.

$C_{19}H_{38}O$ Methylstearylketon, Phenylhydrazon - m - carbonsäure, Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 128.

19 III

$C_{19}H_{16}O_4N_2$ Di-(p-oxyanilino-)toluchinon, Heller 418, 267.

$C_{19}H_{38}N_4S$ Di-p-tetramethylpiperidylthioharnstoff, Harries 417, 123, 124.

19 IV

$C_{19}H_{24}O_5N_2S_2$ Acetylmethionid, Schroeter 418, 237.

$C_{19}H_{26}O_4N_2S_2$ Äthylmethionid, Schroeter 418, 231.
Dimethylmethionid, Schroeter 418, 233, Spaltg. durch Alkali 248.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{40}O$ Phytol, Konstit., Unters. d. Oxyd.-Produkte, Willstätter, Schuppli u. Mayer 418, 121ff., Überozonisation 139; Keton $C_{17}H_{34}O$ (s. d.) 125, 130, 134, 136, 138; Alkohol $C_{17}H_{36}O$ 137, Olefin $C_{17}H_{34}$ 138; Paraffin $C_{17}H_{36}$ 138; Säure $C_{16}H_{32}O_2$ (?) 135, 144ff.

20 III

$C_{20}H_{18}N_3S_2$ Dirhodantriphenylamin, a. Triphenylamin u. Rhodan, Söderbäck 419, 278.

$C_{20}H_{16}O_7S_2$ Benzoylmethionol, Schroeter 418, 235, Einw. v. Alkali 250.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ Chinon-di-p-toluidid, Heller 418, 263.

20 IV

$C_{20}H_{26}O_4N_2S_2$ Allylmethionid, Schroeter 418, 231, Dibromid 232.

$C_{20}H_{26}O_5N_2S_2$ Propionylmethionid, Schroeter 418, 238.

Digitized by Google

$C_{20}H_{26}O_6N_2S_2$ Carboxäthylmethionid, Schroeter 418, 241, Spaltg. durch Alkali 182, 252.

$C_{26}H_{28}O_4N_2S_2$ Methyläthylmethionid, Schroeter 418, 234.

20 V

$C_{20}H_{26}O_4N_2S_2Br_2$ Dibrompropylmethionid, Schroeter 418, 232.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{12}O_2$ Phthalylfluoren, Wislicenus u. Neber 418, 277, 278, 287, 289, Aufspaltg. 290, Einw. v. Hydrazin 280, 291, Red. 293.

$C_{21}H_{14}O$ Benzalanthron, Verh., Oxyd. m. H_2O_2 + NaOH, Weitz 418, 32, 33.

$C_{21}H_{14}O_2$ Benzalanthronoxyd, Weitz 418, 33.

$C_{21}H_{14}O_3$ Fluorenphthaloylsäure, Wislicenus u. Neber 418, 279, 290, Di-K-Salz 290; Äthylester: α- u. β-Form 275, 282, 285, α-Na-Salz 281, α-Cu-Salz 283, Einw. v. Br a. α- 284; Spaltg. d. Esters 286; Hydrazid 291, Phthalazon 280, 292.

$C_{21}H_{16}O_2$ Fluorenbenzyl-o-carbonsäure, Wislicenus-Neber 418, 280, 293.

$C_{21}H_{28}O_3$ Benzalacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 49, 70, Anlag.-Prod. v. HCl 70.

$C_{21}H_{30}O_3$ Benzylacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 44.

21 III

$C_{21}H_{13}O_3Br$ 9-Bromfluorenphthaloylsäure, Äthylester, Wislicenus u. Neber 418, 284.

$C_{21}H_{14}ON_2$ 1-Fluorenylphthalazon, Wislicenus-Neber 418, 292.

21 IV

$C_{21}H_{26}O_7N_2S_2$ Äthoxalylmethionid, Schroeter 418, 242, Spaltg. durch Alkali 182, 252.

$C_{21}H_{28}O_4N_2S_2$ Methylallylmethionid, u. Dibromid, Schroeter 418, 234.

21 V

$C_{21}H_{28}O_4N_2S_2Br_2$ Methyldibrompropylmethionid, Schroeter 418, 234.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ Anilino-α-naphtholindophenol, Heller 418, 269 (2 Isom.).

$C_{22}H_{24}O_2N_4$ Di-(p-dimethylaminoanilino-)chinon, Heller 418, 267.

Digitized by Google

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{15}O_7N_5$ Verb. (?) aus o-Nitrobenzylchlorid u. Hexamethylentetramin, Mayer-English 417, 63, 76.

$C_{23}H_{19}ON$ Benzal-2-dimethylaminoanthron, Weitz 418, 30, Oxyd. 35.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{18}O_4N_2$ 2-o-Aldehydo-3-m-nitro-p-dimethylamino-2,3-diphenylindon, Weitz 418, 18.

$C_{24}H_{19}ON_3$ Dianilinochinonphenylimid, Heller 418, 265.

$C_{24}H_{19}O_2N$ 2-o-Aldehydo-3-p-dimethylamino-2,3-diphenylindon, Konstit., Weitz 418, 2ff., Darst., Eig. 15, Aldehydacetat 17, Nitroverb. 18, Red. 19, Add. v. Br, Iso-oxim 20, Einw. v. Phenylhydr. 21, Isoimid 12, 22, Oxyd. u. Abbau 23ff.

$C_{24}H_{19}O_3N$ Lacton der 2-Oxy-3-p-dimethylamino-2,3-diphenylhydrindon-2-o-carbonsäure, Weitz 418, 11, 27.

$C_{24}H_{24}O_6N_6$ Tri-(o-nitrobenzyl)-trimethylentriamin, Mayer-English 417, 63, 75, Verseifg. 76; desgl. Tri-p- — 77.

$C_{24}H_{26}ON_2$ o-Aldehydoleukomalachitgrün, Weitz 418, 1, 13, Aldehydacetat 14.

$C_{24}H_{26}O_2N_4$ Bis-1-phenyl-3-methyl-4-äthylpyrazolon, Wolff u. Thielepape 420, 282.

24 IV

$C_{24}H_{18}O_2N_3Cl$ 1-Chlorindophenoldianilid, u. Oxyd. z. Dianil, Heller 418, 271.

$C_{24}H_{25}O_7N_3S_2$ o-Nitrobenzoylmethionid, Schroeter 418, 239, Spaltg. durch HCl 255.

$C_{24}H_{26}O_5N_2S_2$ Benzoylmethionid, Schroeter 418, 239, Einw. v. Na + Alkohol 251, Spaltg. durch HCl 254.

$C_{24}H_{27}O_6N_3S_2$ p-Nitrobenzylmethionid, Schroeter 418, 232.

$C_{24}H_{28}O_4N_2S_2$ Benzylmethionid, Schroeter 418, 232.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{30}O_3$ Phenylbenzoylessigsäure-menthylester, opt. Verh., Kägi 420, 51, 76.

25 III

$C_{25}H_{21}ON_3$ Dianilinochinon-p-tolylimid, Heller 418, 265.

$C_{25}H_{21}O_3N_3$ 9,12-Dianilino-11-methoxyindophenol, Heller 418, 270.

$C_{25}H_{22}O_4N_2S_2$ Methionsäurediphenylamid, Schroeter 418, 222.

$C_{25}H_{30}O_4N_2S_2$ Methylbenzylmethionid, Schroeter 418, 235.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{30}O_3$ Benzalbenzoylessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 49.

Digitized by Google

$C_{26}H_{30}O_4$ Dibenzoylessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 47, 76.

26 IV

$C_{26}H_{18}O_7N_2S_2$ Acetylsalicylmethionid, Schroeter 418, 241, Spaltg. durch Alkali 181, 251, Spaltg. durch HCl 255.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{34}O_3$ Diphenylmethylacetessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 36, 65ff.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{34}O_3$ Styrylbenzoylessigsäure-menthylester, Darst., opt. Verh., Kägi 420, 75.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{35}O_7N_3S_2$ p-Toluolsulfonmethylanthranylmethionid, Schroeter 418, 239.

C_{40}-Gruppe.

$C_{40}H_{46}N_4$ Tetra-[p-dimethylaminophenyl-]o-xylol (o-Phthalaldehydgrün-leukobase), Weitz 418, 1, 12.

Autorenregister.

A.

Akermann (Arthur) u. Rupe, vgl. b. Rupe u. Akermann.

v. Auwers (K.), Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe 419, 92.

—, Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften hydroaromatischer Verbindungen 420, 84.

B.

Bamberger (Eugen), Über O. Fischers Basen aus p-Nitrosoanilinen und Arylhydrazinen sowie Nachträgliches über Arylazohydroxyanilide 420, 137.

Behrend (Robert) und Heyer (George), Über die Oxydation der Muconsäure. Synthese der Schleimsäure 418, 294.

C.

Claisen (L.), Über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren Allylphenole. (Zweite Abhandlung).

I. Mono-, Di- und Triallylierung des gewöhnlichen Phenols. Mitbearbeitet von Eisleb (O.) und Kremers (F.) 418, 69.

II. Nitroso- und Aminoderivate des Monoallyl- und Diallylphenols. Mitbearbeitet von Kremers (F.) 418, 98.

Digitized by Google

III. Die Allylätherumlagerung bei den Aminophenolen. Mitbearbeitet von Kremers (F.) 418, 104.

IV. Über eine Synthese des Eugenols. Mitbearbeitet von Kremers (F.) 418, 113.

E.

English (Frank Albert) u. Mayer, vgl. b. Mayer u. English.

H.

Hammarsten (Harald), Quantitative Versuche über Cannizzaros Reaktion bei der Kondensation des Acetaldehyds mit wäßrigen Alkalien 420, 262.

Harries (C), Untersuchungen über des cyclischen Acetonbasen 417, 107.

—, Nachtragsnotiz über die Kondensation des Vinyldiacetonamins mit Benzaldehyden 418, 258.

Hatt (Daniel) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Hatt.

Heller (Gustav), Über Indophenole und Indamine (II) 418, 259.

Heyer (George) u. Behrend, vgl. b. Behrend u. Heyer.

K.

Kägi (H.) u. Rupe, vgl. b. Rupe u. Kägi.

Kaufmann (H. P.), Über die Produkte der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetylen 417, 34.

M.

Manchot (W.), Über die Konstitution des Einwirkungsprodukts von Acetylen auf Quecksilberchlorid 417, 93.

—. Die Quecksilberderivate des Äthylens. Nach Versuchen von Klüg (Arthur) 420, 170.

Mayer (Erwin W.), Willstätter u. Schuppli, vgl. b. Willstätter, Schuppli u. Mayer.

Mayer (Fritz) u. English (Frank Albert), Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese. (Zweite Abhandlung) 417, 60.

Meerwein (Hans), Über Ringveränderungen bei der Wasserabspaltung aus alicyclischen Alkoholen. (Vierte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen) 417, 255.

—, Über die wechselnde Affinitätsbeanspruchung aliphatischer Radikale. (5. Mitteilung über Pinakolinumlagerung) 419, 121.

Meisenheimer (Jakob), Über Chinuclidine 420, 190.

Meyer (Kurt H.), Zur Kenntnis des Anthracens:

VI. Abh.; — u. Sander (Albert), Über die Desmotropie der Reduktionsprodukte der Oxyanthrachinone 420, 113.

VII. Abh.: — u. Schlösser (Hans), die Alkylierung des Anthranols 420, 126.

VIII. Abh.: —, Über das Methylenanthrachinon 420, 134.

Müller (Erich), Die Dehydroxydation der Aldehyde. Mechanismus ihrer Oxydation 420, 241,

N.

Neber (Peter) u. Wislicenus, vgl. b. Wislicenus u. Neber.

O.

Odenwald (Hans), Über die Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf Säureamide 418, 316.

P.

Preiß (O.) u. Zincke, vgl. b. Zincke u. Preiß.

Q.

Qvist (Walter), Einige Untersuchungen über die Konstitution der Fenchen-Kohlenwasserstoffe 417, 278.

Digitized by Google

R.

Rupe (H.), Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen:
XI. Normale und anomale Rotationsdispersion und deren Berechnungen, von Arthur Akermann **420**, 1.
XII. Die Rotationsdispersion der Menthylester einiger Ketosäuren, von Kägi (H.) **420**, 33.

S.

Sander (Albert) u. Meyer, vgl. b. Meyer u. Sander.
Sandqvist (Håkan), Über II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure **417**, 1.
—, Über I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure und über 10-Chlorphenanthren **417**, 17.
Schlösser (Hans) u. Meyer, vgl. b. Meyer u. Schlösser.
Schroeter (G.), Über Methionsäure und deren Verwendung zu Synthesen **418**, 161.
Schuppli (Otto), Willstätter u. Mayer, vgl. b. Willstätter, Schuppli u. Mayer.
Schürmann (Grete) u. Zincke, vgl. b. Zincke u. Schürmann.
Skraup (Siegfried), Additionsreaktionen und Ringspaltungen einiger heterocyclischer Verbindungen. Ein Beitrag zur Lehre von der Valenzlinienverteilung **419**, 1.
Söderbäck (Erik), Studien über das freie Rhodan **419**, 217.

T.

Thielepape (Ernst) u. Wolff, vgl. b. Wolff u. Thielepape.
Toivonen (N. J.), Über den oxydativen Abbau der Dehydroisofenchosäure **419**, 176.

W.

Wallach (O.), Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle (Abhandlung CXXVI):
I. Abwandlung von Menthon in Pulegenon. Mitbearbeitet von Grote (Emma) **418**, 36.
II. Untersuchungen in der Eucarvonreihe. Mitbearbeitet von Staudacher (Max) **418**, 53.
Weitz (Ernst),
I. Über die Kondensation von ortho-Phthalaldehyd mit Dimethylanilin. (Vierte Mitteilung über Kondensationsprodukte des o-Phthalaldehyds.) **418**, 1.
II. Über einige Anthronabkömmlinge **418**, 29.
Willstätter (Richard), Untersuchungen über Chlorophyll. XXV. Über Phytol II. Von Willstätter (Rich.), Schuppli (Otto) u. Mayer (Erwin W.) **418**, 121.
— u. Hatt (Daniel), Einige aliphatische Verbindungen mit zahlreichen Seitenketten **418**, 148.
Wislicenus (Wilhelm) u. Neber (Peter), Kondensation von Phthalsäureester mit Fluoren **418**, 274.
Wolff (Ludwig) u. Thielepape (Ernst), Alkylierung von Pyrazolonen mittels Natriumalkoholat **420** 275.

Z.

Zincke (Th.), Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen. (Dritte Mitteilung; Zincke (Th.) u. Preiß (O.), Über Salpetersäurederivate gechlorter o-Kresole.) **417**, 191.
—, u. Schürmann (Grete), Über Chlortrioxytoluole aus 6-Nitro-o-kresol und 4-Nitro-o-kresol **417**, 236

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

UNIVERSITY SEP 26 1920 LIBRARY

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, E. FISCHER, C. GRAEBE,
TH. ZINCKE UND R. WILLSTÄTTER.

BAND 417, HEFT 1.

Ausgegeben am 19. November 1918.

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1918.

Digitized by Google

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Upsala:

Håkan Sandqvist: Über II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure 1

Håkan Sandqvist: Über I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure und über 10-Chlorphenanthren 17

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Jena:

H. P. Kaufmann: Uber die Produkte der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetylen 34

Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Universität (Inst. des Phys. Vereins) zu Frankfurt a. M.:

Fritz Mayer und Frank Albert English: Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese 60

Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München:

W. Manchot: Über die Konstitution des Einwirkungsprodukts von Acetylen auf Quecksilberchlorid 98

Zur gefl. Notiznahme.

Infolge des herrschenden Papiermangels, sowie der enorm gestiegenen Herstellungskosten, ist es erforderlich geworden, die Anzahl der den Herren Mitarbeitern kostenlos zu gewährenden Sonderabzüge auf 30 Exemplare zu beschränken.

Die Verlagshandlung.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

417. Band.

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Upsala.]

Über II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure;

von *Håkan Sandqvist.*

(Eingelaufen am 13. August 1917).

Theoretischer Teil.

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich eine Bromphenanthrensulfosäure beschrieben, der eine der beiden oben verzeichneten Konstitutionsmöglichkeiten zukommt und die ich durch Sulfonieren von 10-Bromphenanthren erhielt. In einigen folgenden Mitteilungen[2]) habe ich dann über die merkwürdigen Eigenschaften berichtet, welche die wäßrigen Lösungen dieser Säure aufweisen, nämlich u. a. eine unerwartet hohe Viskosität und das Vermögen, flüssige Krystalle zu bilden.

Um für diese eigentümlichen Eigenschaften die Konstitutionsbedingungen zu finden, kann man nun teils Isomere darstellen, teils die Substituenten bei unveränderter Lage gegen andere austauschen. Da solche Arbeiten auch zur Feststellung der für das Phenanthren

[1]) Diese Annalen **398**. 125 (1913); Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **5**, No. 5 (1913).

[2]) Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **5**, No. 17 (1914) und **6** No 9 (1916); Kolloidzeitschrift **19**, 113 (1916).

Digitized by Google

wenig bekannten Substitutionsgesetze beitragen können, habe ich mit einer Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf Phenanthren-3-sulfosäure begonnen. Dazu wurde ich durch die Beobachtung veranlaßt, daß Chlor und Brom von den wäßrigen Lösungen der Derivate dieser Säure leicht absorbiert werden. Es ergab sich, daß diese Absorption vorzugsweise darauf beruht, daß die Halogene oxydierend wirken, daneben bildet sich indessen auch eine Chlor- bzw. Bromphenanthrensulfosäure. Auf das Chlorderivat hoffe ich später zurückkommen zu können.

Das Einwirkungsprodukt von Brom auf Kaliumphenanthren-3-sulfonat war verschieden von dem, welches man bei der Einführung der Substituenten in der entgegengesetzten Reihenfolge erhält. Die Analysen zeigen, daß jedoch auch jetzt eine Monobromsulfosäure vorliegt. Die Oxydation des Methylesters mit Chromsäure gab ein bromfreies Chinonderivat, das sich identisch mit dem Phenanthrenchinon-3-sulfosäuremethylester erwies. Das Bromatom ist somit in die „Brücke", in 9- oder 10-Stellung eingetreten. Diese Säure unterscheidet sich somit von der früher beschriebenen nur durch die Stellung des Bromatoms zu dem Benzolkern, der die Sulfogruppe trägt, welch letztere in beiden Fällen dieselbe Lage in den verschiedenen Benzolkernen einnimmt. Auch diese Säure ist somit 10-Bromphenanthren-3-oder-6-sulfosäure zu benennen. Um die beiden Isomeren zu unterscheiden, bezeichne ich die vorige mit I., die hier behandelte mit II.

Indessen entsteht bei der Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser in der Hauptsache ein Oxydationsprodukt. Bei einer früheren Gelegenheit[1]) habe ich nachgewiesen, daß dieses, wenn 4 Atome Brom in der Wärme längere Zeit einwirken, aus Phenanthrenchinon-3-sulfosäure besteht. Daneben entsteht dann kein Brom-

[1]) Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 4, No. 33 S. 47 (1912).

Digitized by Google

substitutionsderivat. Beim jetzt angewandten Verfahren entsteht eine andere Substanz, über welche eine vorläufige Untersuchung unten mitgeteilt wird.

* * *

Die Lösungen der II. Bromsulfosäure zeigen weder an sich noch in Mischung mit Salzsäure eine auffallende Viskosität. Erst wenn die Lösungen so konzentriert werden oder einen so hohen Gehalt an Chlorwasserstoff bekommen, daß die Sulfosäure sich abzuscheiden beginnt, treten gallertartige und schleimige Bildungen auf. Möglicherweise beruht dies darauf, daß man von dieser Säure, die bedeutend schwerlöslicher als die I. Bromsulfosäure ist, nicht hinreichend konzentrierte Lösungen erhält. Anisotropie scheint doch unter gewissen Umständen auftreten zu können. Die Verschiedenheit zwischen der Säure I und der Säure II in dieser Hinsicht kann kurz so ausgedrückt werden, daß jene mit Wasser allein Lösungen bildet, die gänzlich anisotrop und von demselben Typus wie z. B. p-Azoxyphenetol sind, während sich diese erst aus chlorwasserstoffhaltiger Lösung als eine zweite, schleimige, optisch doppelbrechende Phase abscheidet, die, nach der mikroskopischen Untersuchung zu schließen, jedoch *flüssig* ist. Möglicherweise könnte man sie auch als Anhäufungen krystallographisch gleichartig orientierter, feiner und äußerst plastisch biegsamer Krystallfäden auffassen.

Erwärmt man die salzsäurehaltige Flüssigkeit mit der ausgefällten schleimigen Sulfosäure, so löst sich diese leicht auf und fällt bei Abkühlung wieder in gleichartiger Form aus, *jedoch erst nach bedeutender Unterkühlung*. Wenn die ausgefällte Phase wirklich flüssig ist, so ist dies einer der wenigen bisher beobachteten Fälle von Übersättigung bei Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten[1]) und eine weitere Illustration zu der

[1]) V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, S. 5 gibt an, daß solche Übersättigung nicht wahr-

Digitized by Google

früher[1]) gemachten Andeutung, daß der anisotrop-flüssige Zustand eine größere Ähnlichkeit mit dem festen, als mit dem isotrop-flüssigen aufweist.

Experimenteller Teil.

Bromierung des Kaliumphenanthren-3-sulfonats.

Nach systematischen Versuchen in verschiedenen Richtungen, welche zeigten, daß die Konzentration des Salzes in der wäßrigen Lösung ziemlich gleichgültig, daß einiger Überschuß an Brom vorteilhaft, daß zu hohe Temperatur zu vermeiden ist, und daß Stoffe, wie Bromwasserstoff oder Zinn, die als Bromüberträger bekannt sind, keine Rolle spielen, wurde folgendes Verfahren angewandt:

20 g Kalium-3-sulfonat werden in 1500 ccm heißem Wasser gelöst. Wenn das Salz bei der Abkühlung bei etwa 50° auszukrystallisieren beginnt, fängt man sogleich an, 550 bis 600 ccm bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Bromwasser portionsweise und unter Schütteln hinzuzufügen. Die Flüssigkeit färbt sich rot und der Bromgeruch verschwindet schnell. Nach vollständiger Abkühlung wird der mehr oder weniger gelbe Salzniederschlag (7 bis 11 g) abfiltriert, in kochendem Wasser gelöst (auf 10 g 700 bis 800 ccm), Ungelöstes abfiltriert und krystallisieren gelassen. Aus 83 g Kalium-3-sulfonat wurden 33 g Rohprodukt, hieraus 24 g weißes Salz erhalten. — Die Mutterlauge enthält außer dem oben genannten Oxydationsprodukt und Bromwasserstoff bedeutende Mengen nicht oxydiertes Salz, das vermutlich eine Mischung des Ausgangsmaterials mit dem Bromierungsprodukt ist.

---

genommen worden ist. Davis, Journ. chem. Soc. 38, 1166 (1916), hat später eine solche für Nitrobenzol und Kohlendisulfid in Wasser festgestellt.

[1]) Arkiv för Kemi, mineralogi och geologi 5, No. 28 (1914) und 6, No. 9, S. 15 (1916).

Digitized by Google

Bei einem Versuch, die Bromierung in Eisessig auszuführen, wurde zwar die Oxydation vermieden, das Produkt war aber nicht einheitlich.

Das Kaliumsalz wurde dann in das Chlorid übergeführt, welches bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert wurde, und von diesem Chlorid stammen alle im folgenden beschriebenen Derivate.

II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure.

Darstellung. 9,8 g feingepulvertes Chlorid wurden mit 40 ccm Wasser während $3^1/_4$ Stunden auf 140 bis 150° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Der Inhalt bildete nach dem Abkühlen eine weiße, kleisterähnliche Masse, die in Wasser gelöst wurde. Die zu Breikonsistenz abgedampfte Lösung wurde dann über feuchtem Natron im Vakuumexsiccator aufbewahrt, bis der Chlorwasserstoff fortgegangen war.

Eigenschaften. Nach obenstehender Behandlung war die Säure eine fast weiße, nicht krystallinische Masse. Sie hat einen adstringierenden und schwach sauren, im Gegensatz zu der I. Säure aber keinen süßen Geschmack. Sie ist bedeutend schwerer löslich in Wasser als die übrigen Sulfosäuren, möglicherweise mit Ausnahme der 2-Sulfosäure (jedoch mehr als 10 g auf 100 g Wasser bei 15°). Der Temperaturkoeffizient scheint sehr groß zu sein. Die Lösungen fluorescieren gelb und schäumen gern. Die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure ist auch geringer als die der I. Säure. Auch in Alkohol ist die Säure ziemlich löslich.

Betreffs der Beständigkeit der Säure siehe unten beim Chlorid.

Wenn man einer Lösung der Säure Salzsäure zusetzt, fallen zuerst durchsichtige, gallertartige Klumpen aus, die beim Durchschütteln zerfallen und einen weißen Niederschlag bilden, der, wenn der Salzsäuregehalt hinreichend war, aus äußerst kleinen Nadeln besteht. Wenn man den Niederschlag durch Erwärmen löst und dann

Digitized by Google

wieder ausfallen läßt, so besteht er aus größeren, an den Enden ausgefransten Streifen, die mehr das Aussehen irgendwelcher Gespinstwaren als von Krystallen haben. Sie sind indessen doppelbrechend und dichroitisch. Nach Abdekantieren eines Teils der verdünnten Salzsäure und Verdünnen mit Wasser wurde nun wieder erwärmt. Der beim Abkühlen auftretende Niederschlag war immer flockig. Die Flocken zeigen im Polarisationsmikroskop ein sehr wechselndes Aussehen, sind doppelbrechend, haben oft Fluidalstruktur und erwecken beim Druck auf das Deckglas den Eindruck, *flüssig* zu sein, wenn auch ziemlich zähe. Bei noch geringerem Chlorwasserstoffgehalt sammelt sich der flockige Niederschlag zu einem zusammenhängenden, zähen Schleim, auch dieser ist doppelbrechend, schlierig und hat alle Merkmale einer Flüssigkeit. Bisweilen kann man jedoch in Zweifel geraten, ob wirklich flüssige Krystalle vorliegen oder ob die Bildungen aus einer ungeheuren Menge feiner, vollkommen biegsamer Krystallhaare bestehen, die haufenweise krystallographisch gleichartig orientiert sind. Diese Orientierung wäre dann sehr bemerkenswert. Diese bisweilen haarähnliche Struktur sieht man nur bei gekreuzten Nicols, im gewöhnlichen Lichte sieht man nur eine gewisse Schlierigkeit. Durch andauerndes und intensives Zentrifugieren konnte der Niederschlag vom Lösungsmittel getrennt werden. Er war nach wie vor ein zähes und schleimiges, flüssiges Gebilde, das im Polisariationsmikroskop sich nun als ganz und gar doppelbrechend und von derselben haarigen und schlierigen Struktur wie vorher zeigte.

Beim Ausfällen der Säure aus einer sich abkühlenden Lösung wurde eine deutliche Übersättigung wahrgenommen. Eine solche pflegt jedoch nicht zustande zu kommen, wenn sich eine Lösung bei Temperaturerniedrigung in zwei flüssige Phasen scheidet, d. h. bei Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Ich fand es darum nötig, die Übersättigung zahlenmäßig festzustellen. Zu

Digitized by Google

diesem Zwecke wurde eine in einem Reagensgläschen befindliche und mit Thermometer und Rührer versehene Lösung von Sulfosäure in verdünnter Salzsäure abwechselnd erwärmt und abgekühlt. Die Temperaturen der vollständigen Auflösung und der beginnenden Ausfällung wurden notiert:

Vollst. Lösung in Grad	Beg. Ausfällung in Grad	Anmerkung
29,2	23,1	Zieml. schnelle Abkühl. Umrühren
28,9	25,9	Langsame „ „
29,3	etwa 20	Schnelle „ „
28,8	24,3	Zieml. langsame „ Ohne „
29,0	24,3	Langsame „ „

Die Temperatur der vollständigen Lösung ist somit konstant 29,0 und in dieser Weise bis auf $\pm 0{,}2^0$ zu bestimmen. Die Temperatur der beginnenden Ausfällung liegt immer niedriger und variiert zwischen 20 und 26°. Eben dieses Präparat wurde dann mikroskopisch untersucht und mit oben angegebenem Ergebnis zentrifugiert.

Schmelzpunkt und Wassergehalt. Säure, die an der Luft aufbewahrt worden ist, enthält $4\,H_2O$, von welchen zwei sehr schnell über Schwefelsäure fortgehen, das dritte vermutlich langsamer. Das vierte entweicht zum größten Teil bei 110°. Beim Aufbewahren an der Luft nimmt die wasserfreie Säure wieder $4\,H_2O$ auf. Solche Säure schmilzt bei 152—153° und schwillt danach auf. Ein Teil des Wassers ist vermutlich schon vor dem Schmelzen fortgegangen, denn Säure, die einen Tag über Schwefelsäure gestanden hat, verhält sich ebenso. Verhindert man durch Zuschmelzen des Röhrchens das Entweichen des Wassers, so erhält man hier wie bei der I. Säure einen *höheren*, zwischen 160 bis 170° liegenden Schmelzpunkt.[1]) Ähnliche Verhältnisse hat O. N. Witt[2]) bei der β-Naphthalinsulfosäure wahrgenommen. Aniso-

[1]) Arkiv för kemi, mineralogie och geologi 6. No. 9, S. 7 (1916).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 48, 759 (1915).

Digitized by Google

tropie konnte ich hier nicht wahrnehmen. Die wasserfreie Säure, durch Entwässerung bei 151° erhalten, schmilzt im offenen wie im zugeschmolzenen Rohr bei 223°.

0,4456 g, lufttrocken, verloren über Schwefelsäure 0.0567 g, bei 151° (200°) noch 0,0215 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3H + 4H_2O$	Gef.
$3H_2O$	13,2	12,7
$1H_2O$	4,4	4,8
$4H_2O$	17,6	17,5

Salze der II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure.

Um Komplikationen im Krystallwassergehalt und damit auch in der Löslichkeit zu vermeiden[1]), wurden die Salze dieser Säure wie die der I. Säure bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt und niemals in Berührung mit Wasser anderer Temperatur gebracht. Die Darstellung geschah durch Fällung von Säurelösungen mit KOH, H_4NOH, NaOH, $CaCl_2$, $BaCl_2$ und $CuSO_4$, Waschen mit kaltem Wasser, bis diese Stoffe im Waschwasser nicht nachzuweisen waren und zweimaliges Auslaugen jeweils während mehrerer Tage. Nach 9tägigem Schütteln mit Wasser bei 20,0° wurden die Löslichkeiten durch Wägung der wasserfreien Verdampfungsrückstände filtrierter und gewogener Anteile der Lösungen bestimmt. Eine Korrektion für die Verunreinigungen im Wasser, 0,0013 g in 100 g Wasser, wurde dabei angebracht. Die Salze dieser Säure sind wie die der I. Säure äußerst schwer löslich. Die für das Calcium-, Barium- und Kupfersalz angegebenen Löslichkeiten sind natürlich sehr unsicher und nur als Maximalwerte anzusehen. Manche dieser Salze, insbesondere das Kaliumsalz, wie übrigens viele phenanthrensulfosaure Salze[2]), bilden nach dem Schütteln

[1]) Vgl. Sandqvist, Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **4**, No. 33, S. 36 u. f. (1912).

[2]) Vgl. Sandqvist, Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **4**, No. 33, S. 36 u. f. (1912).

Digitized by Google

mit Wasser mit diesen teilweise eine äußerst feine Suspension. Die Zerteilung ist so weit getrieben, daß man das Salz nicht durch Filtrieren trennen kann, es bildet eher ein Kolloid. Es ist bemerkenswert, daß diese kleinen Teilchen, die ja eine größere Löslichkeit zeigen sollten als die größeren Krystalle, die die Hauptmenge des Bodenkörpers bilden, neben diesen bestehen bleiben können.

Es verdient auch darauf hingewiesen zu werden, daß das Krystallwasser bei vielen phenanthrensulfosauren Salzen bei bestimmten Temperaturen nicht stufenweise fortgeht. Es sieht eher so aus, als ob *jeder* Temperatur in gewissen Grenzen ein bestimmter, keine ganze Molekülzahl ausmachender Wassergehalt entspräche. Das heißt, das Wasser verhält sich, als ob es adsorbiert wäre. Dasselbe hat O. N. Witt gefunden bei β-naphthalinsulfosaurem Zink[1]) und mehrere Beispiele findet man bei substituierten Benzolsulfosäuren.[2])

Kaliumsalz. Anhäufungen von äußerst kleinen Krystallen, wahrscheinlich Nadeln. Aus warmer Lösung feine Nadeln. Enthält 1 Molekül Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht. Ist früher auch[3]) mit einem halben Molekül Krystallwasser erhalten worden, damals aus warmer Lösung und vor der Analyse über Schwefelsäure getrocknet. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,125 g wasserfreies Salz, bei 100° 2,51 g.

0,3220 g, lufttrocken, verloren über Schwefelsäure und bei 193° 0,0149 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3K + H_2O$	Gef.
H_2O	4,6	4,6

0,3071 g, bei 193° getrocknet, gaben 0,0692 g K_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3K$	Gef.
K	10,4	10,1

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 762 (1915).

[2]) Vgl. Bygdén, Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs organischer Verbindungen. Inaug.-Dissert. Upsala 1916.

[3]) Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **4**, No. 33, S. 47 (1912).

Digitized by Google

Ammoniumsalz. Schwer waschbarer Niederschlag von dem Aussehen geronnener Milch. Äußerst feine Nadeln in einer Grundmasse unbestimmter Form. Nach dem Schütteln mit Wasser schien auch diese aus Nadeln zu bestehen. Enthält 1 Molekül Krystallwasser, das über Schwefelsäure fortgeht. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,383 g wasserfreies Salz.

0, 2543 g, lufttrocken, verloren über Schwefelsäure und bei 188° 0,0112 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3NH_4 + H_2O$		Gef.
H_2O	4,8	4.4

0,1949 g, bei 188° getrocknet, gaben 0,1179 g $(H_4N)_2PtCl_6$.

Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3NH_4$		Gef.
NH_4	5,1	4,9

Natriumsalz. Schnell sedimentierender, leicht auswaschbarer Niederschlag aus Bällchen von nicht wahrnehmbaren Krystallen bestehend. Nach dem Schütteln mit Wasser gleich dem Kaliumsalz. Enthält 1 Molekül Krystallwasser, das kaum über Schwefelsäure fortgeht, fast vollständig aber bei 112°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,130 g wasserfreies Salz.

0,5917 g, lufttrocken, verloren bei 190° 0,0289 g.

Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3Na + H_2O$		Gef.
H_2O	4,8	4,9

0,5628 g, bei 190° getrocknet, gaben 0,1064 g Na_2SO_4.

Ber. für $C_{14}H_8BrSO_3Na$		Gef.
Na	6,4	6,1

Calciumsalz. Voluminöser, schwer auswaschbarer Niederschlag von kleinen Nadeln. Ähnliche Nadeln fallen aus, wenn man Säure zu kalkhaltigem Leitungswasser setzt. Scheint $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser zu enthalten, von welchem $1^1/_2$ über Schwefelsäure weggehen, das letzte kaum bei 109°, aber nach und nach bei höheren Temperaturen. 100 g Wasser lösen bei 20° (höchstens) 0,009 g wasserfreies Salz.

0,4542 g, lufttrocken, verloren über Schwefelsäure 0,0177 g Wasser und beim Erhitzen auf 190° noch 0,0109 g.

Digitized by Google

	Ber. für $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Ca + 2^1/_2H_2O$	Gef.
$1^1/_2H_2O$	3,6	3,9
$1H_2O$	2,4	2,4
$2^1/_2H_2O$	6,0	6,3

0,4256 g, bei 190° getrocknet, gaben 0,0798 g $CaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Ca$	Gef.
Ca	5,6	,5

Bariumsalz. Voluminöser, leicht auswaschbarer Niederschlag von weniger gut ausgebildeten Nadeln, die oft blattähnliche Anhäufungen bilden. Enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die kaum über Schwefelsäure fortgehen, teilweise aber bei 111°, vollständig erst gegen 200°. 100 g Wasser lösen (höchstens) 0,002 g wasserfreies Salz.

0,6920 g, lufttrocken, verloren bei 190° 0,0314 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Ba + 2H_2O$	Gef.
H_2O	4,3	4,5

0,5126 g, bei 190° getrocknet, gaben 0,1453 g $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Ba$	Gef.
Ba	17,0	16,7

Kupfersalz. Äußerst voluminöser, kleisterähnlicher, schwer auswaschbarer Niederschlag. Ganz weiß. Kleine Nadeln in einer Grundmasse unbestimmter Form. Nach dem Schütteln mit Wasser kleine Nadeln. Enthält vier Moleküle Krystallwasser, die kaum über Schwefelsäure, wohl aber bei 113° und höherer Temperatur fortgehen. Das Salz wird beim Erhitzen gelblichbraun, nimmt aber beim Anfeuchten seine weiße Farbe wieder an. 100 g Wasser lösen bei 20° (höchstens) 0,009 g wasserfreies Salz. Die in der Kälte gesättigte Lösung gibt mit gelbem Blutlaugensalz keinen Niederschlag.

0,4070 g, lufttrocken, verloren bei 200° 0,0372 g Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Cu + 4H_2O$	Gef.
H_2O	8,9	9,1

II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäuremethylester.

Wurde durch Kochen von getrocknetem Kaliumsalz mit Dimethylsulfat dargestellt. Nach Auskochen mit

Digitized by Google

Wasser, Trocknen auf dem Wasserbade und wiederholtem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Methylalkohol und Benzol, in welcher die Substanz bedeutend leichter löslich zu sein scheint als in jedem Lösungsmittel für sich, wurde der Ester in flachen Nadeln erhalten, die bei 158° schmolzen. Die im Röhrchen wieder krystallisierte Probe zeigt oft einen niedrigeren Schmelzpunkt, etwa 155°.

0,1810 g gaben 0,3424 CO_2 und 0,0519 H_2O. Das Silber nahm um 0,0899 g zu. Das ausgelaugte Silbersulfat wog 0,1602 g. Daneben wurden erhalten 0,0044 $BaSO_4$.[1])

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_3BrS$	Gef.
C	51,3	51.6
H	3,2	3.2
Br	22,8	22.4
S	9,1	9.4

Die Oxydation des Methylesters wurde in warmer Eisessiglösung mit der anderthalbfachen Menge krystallisierter Chromsäure vorgenommen. Rotgelbe, bromfreie Krystallmasse, die bei 234° unter einiger Zersetzung schmilzt. Mischprobe mit Phenanthrenchinon-3-sulfosäuremethylester vom Schmelzpunkt 234—235° schmolz bei 234—235°.

II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäureäthylester.

Wurde durch Kochen des getrockneten Kaliumsalzes mit Diäthylsulfat dargestellt und nach Kochen mit Tierkohle aus einer Mischung von Benzol und Äthylalkohol umkrystallisiert. Weiße Masse von kleinen

[1]) Die Analysen sind mit Dennstedts Apparat ausgeführt worden; nächst dem Kontaktstern kam Silberpulver, dann Bleisuperoxyd und Mennige. Das Halogen und fast aller Schwefel bleibt im Silber. In den Bleioxyden findet man kaum Spuren von Schwefel, dagegen eine geringe Menge, die als Bariumsulfat bestimmt wird, im Rohre, Schiffchen usw. Die Hauptmenge wurde als Silbersulfat durch wiederholtes Auslaugen des Silbers, Verdunsten und Wägung bestimmt. Das Halogen ist dann der Unterschied zwischen der Gewichtszunahme des Silbers und der dem Silbersulfat entsprechenden Menge SO_4.

Digitized by Google

Nadeln, die gewöhnlich bei 143,5° schmelzen. Ist indessen auch mit dem Schmelzp. 134° erhalten worden. Dabei schmilzt sie nicht immer vollständig und bisweilen zu einer *trüben* Schmelze.

0,2315 g gaben 0,4512 CO_2 und 0,0775 H_2O. Das Silber nahm um 0,1109 g zu, das ausgelaugte Silbersulfat wog 0,1951 g. Daneben wurden 0,0060 $BaSO_4$ erhalten.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_3BrS$	Gef.
C	52,6	53,2
H	3,6	3,7
Br	21,9	21,9
S	8,8	9,0

II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfochlorid.

23 g bei der Bromierung erhaltenes, fein zerriebenes und bei 175° getrocknetes Kaliumsalz wurden in einem Kolben mit 18 g Phosphorpentachlorid versetzt. Beim Schütteln trat Reaktion ein, ohne daß die Masse sich verflüssigte. Nach Zusatz von noch 1 g Phosphorpentachlorid wurde der Kolben ein paar Minuten im Ölbade auf 200° erwärmt. Nun verflüssigte sich die Masse und eine geringe Bromabgabe wurde bemerkt. Nach Umkrystallisieren aus Benzol, worin das Chlorid ziemlich leicht löslich ist, erhält man es in Form von kleinen gelblichen Prismen vom Schmelzp. 199—199,5°. Ausbeute 11,4 g reines Chlorid und 2 g vom Schmelzp. 197 bis 198°. Von diesem Chlorid stammen alle anderen in dieser Abhandlung beschriebenen Derivate.

0,2235 g gaben 0,3896 CO_2 und 0,0477 H_2O. Das Silber nahm um 0,1317 g zu, das ausgelaugte Silbersulfat wog 0,1940 g. Daneben wurden 0,0062 $BaSO_4$ erhalten.

	Ber. für $C_{14}H_8O_2BrClS$	Gef.
C	47,3	47,5
H	2,3	2,4
Br, Cl	32,5	32,2
S	9,0	9,3

Erhitzung des Sulfochlorids mit Wasser. Wie bei den

Digitized by Google

übrigen Sulfosäuren habe ich[1]) auch hier Versuche über die Abspaltbarkeit der Sulfosäuregruppe angestellt. Feingepulvertes Chlorid wurde im zugeschmolzenen Rohre mit der zwanzigfachen Menge Wasser je 2 Stunden auf immer höhere Temperatur erhitzt:

Auf etwa 130°: Das Chlorid größtenteils unverändert.
„ „ 167°: Die Flüssigkeit klar, einige kleine braune Flocken ausgenommen.
„ „ 190—200°: Kleiner, weißer, flockiger Niederschlag (Säure?).
„ „ 240°: Schwarze Substanz war ausgeschieden.

Die Sulfosäuregruppe sitzt somit ein wenig fester als in der I. Säure. Eine Untersuchung der Flüssigkeit zeigte, daß sie außer Schwefelsäure auch etwas Brom und unveränderte II. Säure, als Methylester identifiziert, enthielt.

II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäureamid.

Wurde durch Schütteln einer Benzollösung des Chlorids mit konzentriertem Ammoniak und Wegkochen des Benzols dargestellt. Aus Eisessig umkrystallisiert, weiße Masse von kleinen, schlecht ausgebildeten Nadeln. Schmolz bei 266,5°.

0,2112 g gaben 7,4 ccm N_2 bei 19° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2NBrS$	Gef.
N	4,2	4,0

II. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäureanilid.

Aus dem Chlorid und frisch destilliertem Anilin. Die Reaktion tritt, nach der spontanen Erwärmung zu beurteilen, schon ein, wenn man kaltes Anilin auf das Chlorid gießt. Es wurde einige Minuten gekocht und dann in Wasser gegossen. Der Überschuß an Anilin wurde mit Salzsäure und durch Waschen mit Wasser von dem weißen Reaktionsprodukt entfernt, das dann auf dem Wasserbade getrocknet wurde. Schwer löslich in Benzol, leicht löslich in einer Mischung aus Benzol und Alkohol,

[1]) Vgl. diese Annalen **398**, 134 (1913) und Fußnote auf S. 133.

Digitized by Google

woraus es in kleinen Nadeln oder schmalen Blättern krystallisiert, die bei 211°, beim Umschmelzen oft bei 207° schmelzen.

0,2788 g gaben 8,5 ccm N_2 bei 19° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_2NBrS$	Gef.
N	3,4	3,5

Untersuchung des Oxydationsproduktes.

Die nach der Darstellung des Kaliumsalzes erhaltene rote Mutterlauge gab nach starkem Konzentrieren, Filtrieren und Einengen bis zur Trockne eine zerfließliche Masse, die, durch längeres Stehen über feuchtem Natron von Bromwasserstoff befreit, eine schwarzrote, leichtlösliche Substanz von saurem und bitterem Geschmack bildete. Nach Neutralisation mit Kali, wobei die Lösung ihre rote Farbe behält, kann man mit Alkohol ein anscheinend amorphes Salz fällen, das nach einigen Umfällungen ziemlich hellgräulich ist. Versuche, dieses in Methylester oder Chlorid überzuführen, gaben nur schwarze, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanzen ohne definierten Schmelzpunkt.

10 g der schwarzroten Substanz wurden 3 Stunden mit Salzsäure auf 200° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres machte sich immer ein starker Geruch von Schwefeldioxyd bemerkbar. Eine vollständige Hydrolyse erreichte ich nicht, und obwohl die Konzentration der Salzsäure bei drei Versuchen in weiten Grenzen wechselte, entstand jedesmal etwa gleichviel eines festen hydrolysierten Produkts, nämlich 3,5 g. Ein nicht hydrolysierter, in der Salzsäure ungelöster, aber in Wasser leichtlöslicher Rückstand, blieb immer übrig.

Nachdem eine geringe Menge in Alkohol leichtlöslicher Stoffe aus dem hydrolysierten Produkt ausgekocht worden war, blieb ein braungelber Körper übrig, der in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Benzoester und Anilin unlöslich war. Dagegen löste er sich in kochendem Nitrobenzol, Phenol und Xylol. Beim Abkühlen der

Digitized by Google

Lösungen krystallisierte nur sehr wenig aus. Durch Fällung der Nitrobenzollösung mit Alkohol konnten undeutliche braungelbe Krystallaggregate erhalten werden, die jedoch trotz Waschens etwa 5 Proz. Nitrobenzol zurückhielten, das erst oberhalb 180° wegzugehen begann. Die Substanz schmilzt unscharf gegen 300°. Zwei Analysen ergaben Werte, die annähernd mit der Annahme übereinstimmen, daß zwei Phenanthrenmoleküle sich vereinigt und je ein Atom Sauerstoff aufgenommen hatten. Bei freiwilliger Abdunstung einer Xylollösung schied sich die Substanz in grünlichgelben Flocken aus, die nach vorhergehendem Sintern bei 280—290° schmolzen.

4,439 mg gaben 14,22 CO_2 und 1,66 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{16}O_2$	Gef.
C	87,4	87,4
N	4,2	4,2

Diese Analyse stimmt gut mit obiger Annahme überein. Die Substanz kann somit die Stammsubstanz der von Werner[1]) bei der Oxydation erhaltenen, als Diphenanthrylderivate angesehenen Verbindungen sein, und vermutlich auch jener Verbindungen, deren Bildung bewirkt, daß bei der Oxydation von Gemischen aus 10- und 3-Sulfonaten kein Phenanthrenchinon aus dem 10-Sulfonat entsteht.[2]) — Beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig gibt das hydrolysierte Produkt Phenanthrenchinon in geringer Ausbeute.

Denjenigen Teil, welcher der Hydrolyse nicht unterliegt, kann man leicht von der Salzsäure mittelst Dialyse durch Pergamenthülsen trennen. Die Salzsäure geht sehr leicht hindurch, die rote Substanz kaum spurenweise.

---

[1]) Diese Annalen **322**, 171 (1902).

[2]) Diese Annalen **392**, 89 (1912); Arkiv för kemi, mineralogi och geologi No. **4**, S. 33, 91 (1912).

Digitized by Google

Über I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure und über 10-Chlorphenanthren;

von *Håkan Sandqvist.*

(Eingelaufen am 13. August 1917.)

Theoretischer Teil.

Mit der vorigen Mitteilung habe ich eine Untersuchung darüber begonnen, unter welchen Konstitutionsbedingungen die bei den wäßrigen Lösungen der I. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure wahrgenommenen Eigentümlichkeiten auftreten und zu dem Zweck ein Isomeres der genannten Säure dargestellt. Dann habe ich ihr Bromatom gegen eine Sulfosäuregruppe ausgetauscht und bin so zu der *I. Phenanthren-10,3- oder -6-disulfosäure* gelangt[1]), deren Lösungen keine größere Viscosität und keine Anisotropie aufwiesen. Auch beim Austausch des Broms gegen eine Gruppe $C_{14}H_7BrSO_3CH_3$ gingen die genannten Eigenschaften verloren[2]). Beim Austausch des Broms gegen ein Chloratom wurden sie aber verstärkt. In dieser Mitteilung will ich über die so gewonnene Säure berichten.

Sie entsteht beim Schmelzen des I. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfochlorids mit Phosphorpentachlorid. Da man bei dieser Reaktion keinerlei Umlagerung annehmen kann, ist die neue Säure als *I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure* zu bezeichnen.

Es erscheint nun möglich, daß alle Halogenderivate analoger Konstitution dieselben Eigenschaften aufweisen, jedoch je nach dem Atomgewicht des Halogens in quantitativ verschiedenem Grade.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 774 (1917).

[2]) Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 7, No. 4, S. 7 (1918).

Digitized by Google

Die hier beschriebene Säure und ihre Derivate zeigen, wie zu erwarten ist, im allgemeinen große Ähnlichkeit mit den früher[1]) besprochenen entsprechenden Bromverbindungen. Mehrere Derivate zeigen beinahe denselben Schmelzpunkt. Eine Mischprobe der Amide zeigte sogar keine deutliche Depression. In den Fällen, wo es eine bedeutendere Verschiedenheit der Schmelzpunkte gibt, schmilzt das Chlorderivat um etwa 10° höher als das Bromderivat. So schmilzt das Bromsulfosäurechlorid bei 186°, das Chlorsulfochlorid bei 197°. Die Anilide schmelzen bei denselben Temperaturen wie die entsprechenden Chloride, die Amide dagegen 80 und 90° höher. Auch der Wassergehalt der Säuren und ihrer Salze zeigt in den meisten Fällen vollkommene Ähnlichkeit, sowohl was die Anzahl der Moleküle anbelangt, wie auch ihr Verhalten gegenüber Schwefelsäure und bei höherer Temperatur. Nur die Natrium- (und Barium-) salze zeigen kleinere Abweichungen. Die chlorhaltigen Salze zeigen durchgehend eine etwas größere Löslichkeit als die bromhaltigen, sind aber immer als schwerlöslich zu bezeichnen. Mit der unsubstituierten Phenanthren-3-sulfosäure zeigen die untersuchten halogensubstituierten weit geringere Ähnlichkeit.

Alle unten erwähnten Sulfosäurederivate stammen aus dem Sulfochlorid, das durch Schmelzen von I. Bromphenanthrensulfochlorid mit Phosphorpentachlorid erhalten worden ist. Man kann aber die I. Chlorsulfosäure auch, und zwar wahrscheinlich mit Vorteil, durch Sulfonierung des 10-Chlorphenanthrens bereiten, dessen Darstellung mir unlängst gelungen ist.

Die Einwirkung von Chlor auf Phenanthren ist früher von Zetter[2]) und von Schmidt[3]) untersucht worden, und zwar mit entmutigendem Ergebnis für die

[1]) Diese Annalen **398**, 125 (1913); Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **5**, No. 5 (1913).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 165 (1878).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4402 (1904) und **39**, 3891 (1906).

Digitized by Google

Darstellung von niedrigeren Substitutionsderivaten des Phenanthrens.

Zetter erhielt bei der Einwirkung von trocknem Chlor auf Phenanthren keine faßbaren Produkte. Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Phenanthren bekam er ein Dichlorphenanthrentetrachlorid (Schmelzpunkt 145°), das ein Tetrachlorphenanthren (Schmelzp. 169 bis 170°) gab. Produkte von der Zusammensetzung des Mono- und Dichlorphenanthrens wurden zwar auch erhalten, diese waren aber ölige oder schmierige Substanzen, augenscheinlich Mischungen von mehreren Isomeren. Durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Phenanthren erzielte er höhere chlorsubstituierte Phenanthrene, die dagegen scharfe Schmelzpunkte hatten.

Schmidt erhielt bei der Chlorierung von Phenanthren in Chloroform bei Gegenwart von rotem Phosphor eine sehr geringe Ausbeute an *9,10-Dichlorphenanthren* und bei direkter Chlorierung bei Gegenwart von Jod eine kleine Menge *2,9,10-Trichlorphenanthren*; beide Produkte sind auch auf anderem Wege gewonnen worden. Von niedrigen Chlorsubstitutionsprodukten sind außer diesen zwei nur die von mir[1]) auf indirektem Wege dargestellten Verbindungen, *3-Chlorphenanthren* und *3,?-Dichlorphenanthren* (Schmelzp. 124°) bekannt.

Da es indessen für eine nähere Untersuchung der Eigenschaften der I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure von Bedeutung war, eine bequemere Methode für ihre Darstellung zu besitzen, habe ich einen Versuch gemacht, 10-Chlorphenanthren darzustellen, und zwar möglichst in Anlehnung an die Darstellung von 10-Bromphenanthren. Da man das gasförmige Chlor nicht gut dosieren kann, wurde eine Lösung von bekanntem Gehalt in Kohlendisulfid bereitet und in kleinem Überschuß dem in derselben Flüssigkeit gelösten Phenanthren zugesetzt.

[1]) Diese Annalen **369**, 117 (1909); Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **4**, No. 33, S. 44 (1912).

Digitized by Google

Die erwartete Fällung von Phenanthrendichlorid blieb zwar aus. Nach Abdestillieren des Kohlendisulfids konnten indessen aus dem öligen Reaktionsprodukt kleine Mengen, teils von gelbem *9,10-Dichloranthracen* (Schmelzpunkt 208—209°), teils eines weißen Phenanthrendichlorids isoliert werden, das bei andauerndem Erhitzen über den Schmelzpunkt 10-Chlorphenanthren gab und somit das dem früher bekannten Dibromid entsprechende *9,10-Phenanthrendichlorid* ist. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts besteht aus dem gesuchten *10-Chlorphenanthren*, das indessen, wie die entsprechende Bromverbindung, sehr schwer völlig rein zu erhalten ist. Diese Konstitution wird bewiesen durch die reichliche Bildung von Phenanthrenchinon bei der Oxydation mit Chromsäure. Ferner dadurch, daß dieses Chlorierungsprodukt bei der Sulfonierung eine Sulfosäure gibt, deren Chlorid mit dem durch Schmelzen des I. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfochlorides mit Phosphorpentachlorid erhaltenen identisch ist. Endlich geben die Derivate der I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure nach Abspaltung der Sulfosäuregruppe 10-Chlorphenanthren, dessen Pikrinsäureverbindung identisch ist mit der aus dem direkt dargestellten Monochlorphenanthren erhaltenen.

Experimenteller Teil.

1. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure.

Die *Darstellung* erfolgte durch Erhitzen von 6.2 g fein gepulvertem Sulfochlorid mit 40 ccm Wasser auf etwa 145° während 4 Stunden. Der Rohrinhalt war nach Abkühlung eine äußerst zähe, trübe Masse, die sich im Polarisationsmikroskop als anisotrop erwies. Nach Einengen und Stehen über feuchtem Natron im Vakuumexsiccator war die Säure frei von Chlorwasserstoff.

Eigenschaften. Sie bildet nun ein weißes, mikrokrystallinisches Pulver von saurem und adstringierendem, dann auch süßem Geschmack.

Digitized by Google

Die wäßrigen Lösungen dieser Säure weisen Anisotropie desselben Typus wie das entsprechende Bromderivat auf.[1]) Jedoch scheint das Chlorderivat eine größere Neigung zu haben, besonders bei höheren Korzentrationen, eine feinkörnigere Struktur anzunehmen und kleine, unregelmäßig geordnete Haufen von innerhalb jedes Haufens parallelen Streifen zu bilden. Daneben habe ich bei dieser Säure sowohl im Mikroskop wie makroskopisch eine Scheidung in eine anisotrope und eine isotrope flüssige Phase, ein „Klärungstrajekt" wahrgenommen. Diese Scheidung findet jedoch im Reagensrohr sehr langsam statt und verhindert nicht eine scharfe Bestimmung der Klärungs- und Trübungspunkte, die genau zusammenfallen, nach der früher[2]) angegebenen Methode.

Schon eine oberflächliche Besichtigung zeigt, daß mit Salzsäure versetzte Lösungen dieser Säure weit zäher werden, als die der Bromverbindung, und auch, daß Anisotropie leichter eintritt. Um dies indessen zahlenmäßig festzustellen, habe ich einige vorläufige Messungen ausgeführt.

Eine 0,04-normale Lösung der Säure zeigt bei 18° eine Viscosität (Wasser von 18° = 1) von 1,03, übereinstimmend mit der Bromverbindung. Wird zu 6 ccm einer solchen Lösung 1 ccm 3-normale Salzsäure zugegesetzt, so steigt die Viscosität z bei der Bromverbindung auf etwa 6, bei der Chlorverbindung hingegen auf etwa 140! Wie die Bromverbindung wird auch die Chlorverbindung vom Lichte beeinflußt. Als die genannte Mischung 6 Stunden am Fenster gestanden hatte, war die Viscosität auf etwa 120 gesunken. Auch die Alkalisalze geben, in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, nach Abkühlung sirupöse Lösungen, was bei der Bromverbindung nicht wahrgenommen worden ist, wo nur

[1]) Vgl. Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **6**, No. 9, S. 5 (1916).

[2]) Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **6**, No. 9, S. 11 (1916).

Digitized by Google

eine verhältnismäßig geringe Steigerung der Viscosität unter gleichartigen Umständen auftrat.

Die sehr große Viscosität der mit Salzsäure versetzten Lösungen der Chlorverbindung bringt Licht in eine früher gemachte, aber unerklärte Beobachtung. Bei den Versuchen mit Bromsulfosäure verschiedenen Ursprungs[1]) hatte die aus Chlorid unter verschiedenen Bedingungen dargestellte Säure stets z etwa = 6 außer bei einer Gelegenheit[2]), wo $z = 12{,}3$ war. Dies beruhte offenbar darauf, daß bei der Darstellung des Chlorids durch einen Überschuß an Phosphorpentachlorid und zu starker Erwärmung teilweise Bildung von Chlorsulfosäure bewirkt war, die den hohen z-Wert hervorrief.

Über den Klärpunkt der Lösungen wurden einige Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen gemacht, wobei eine Lösung von 0,88 Molekülprozenten (somit auf 100 Moleküle Lösung 0,88 Moleküle wasserfreie Säure) als Grundlösung diente. Da sie durch allmählichen Zusatz von Wasser zu einer abgewogenen Säuremenge dargestellt wurde, ist ihr Gehalt nicht genau bekannt. Der in folgender Tabelle angegebene Wert 0,883 ist nur im Verhältnis zu den übrigen Zahlen derselben Kolumne richtig. 8,00 g dieser Lösung wurden mit abgemessenen Mengen Wasser versetzt, wobei die Lösung die Zusammensetzung C in Molekularprozenten erhält. Unter $t^0_{gef.}$ ist der gefundene Klärpunkt angeführt.

Zugesetztes H_2O ccm	C	$-\log C$	$t^0_{gef.}$	$t^0_{ber.}$	Diff.
0	0,883	0,054	30,9	31,0	− 0,1
0,20	0,858	0,067	30,3	30,3	± 0,0
1,20	0,754	0,123	26,8	26,9	− 0,1
3,20	0,607	0,217	21,3	21,2	+ 0,1
5,20	0,508	0,294	16,7	16,6	+ 0,1
7,20	0,436	0,361	12,8	12,6	+ 0,2
10,20	0,361	0,442	7,6	7,7	− 0,1
13,20	0,307	0,513	3,4	3,4	± 0,0

[1]) Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 5, No. 17, S. 48 (1914).

[2]) Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 5, No. 17, S. 37, 49 (1914).

Digitized by Google

Die Abhängigkeit des Klärpunkts von der Konzentration konnte bei der Bromsulfosäure durch einen Ausdruck der Form

$$t^0 = a + b \log C$$

wiedergegeben werden, dasselbe trifft bei der Chlorverbindung zu. Für die Bromverbindung hatten die Konstanten a und b die Werte 23,21 und 63,45. Mit den Werten 34,3 und 60,2 gibt die Formel, wie man aus den drei letzten Kolumnen der Tabelle sieht, die Versuchsergebnisse für die Chlorsulfosäure ganz genau wieder. Eine Lösung aus 99 Molekülen Wasser und 1 Molekül Säure hat für das Bromderivat den Klärpunkt 23,2°, für das Chlorderivat um 11° höher. Damit der Klärpunkt bei 20° liegen soll, muß C für das Bromderivat 0,890 betragen, für das Chlorderivat nur 0,58. In Gewichtsprozenten gerechnet, wird die Differenz noch größer.

Schmelzpunkt und Wassergehalt. Luftgetrocknete Säure schmilzt nach einigem Sintern bei 160—161° unter starkem Aufbrausen. Sie enthält 3 Moleküle Krystallwasser, von welchen eines sehr schnell über Schwefelsäure fortgeht, die zwei übrigen größtenteils bei 105°. Im geschlossenen Rohr ergeben sich wie bei der Bromverbindung höhere und wechselnde Schmelzpunkte. Die endlich bei 182° getrocknete wasserfreie Säure schmilzt bei 206—207°.

0,3033 g, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure 0,0191 g, bei 182° noch 0,0288 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3H + 3H_2O$	Gef.
$1H_2O$	5,2	6,3
$2H_2O$	10,4	9,5
$3H_2O$	15,6	15,8

Salze der 1. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäure.

Wegen Darstellung, Reinigung und der Löslichkeitsbestimmungen mag auf die vorhergehende Abhandlung verwiesen werden.

Digitized by Google

Die Alkalisalze haben einen bitteren und süßen Geschmack.

Das Ammoniumsalz bildete einen kompakten Niederschlag aus kleinen, quadratähnlichen Tafeln. Auslöschung parallel den Kanten. Der Wassergehalt wechselt stark mit der Luftfeuchtigkeit. Bei seinem größten Werte entspricht er 1 Molekül Krystallwasser, das fast vollständig über Schwefelsäure fortgeht. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,442 g wasserfreies Salz.

17,23 mg, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure 0,99 mg Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3NH_4 + H_2O$	Gef.
H_2O	5,50	5,74

6,905 mg, wasserfrei, gaben 0,264 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3NH_4$	Gef.
N	4,53	4,48

Das Natriumsalz bildete einen Brei aus kleinen, oft besenförmig vereinigten Nadeln mit paralleler Auslöschung. Enthält 1 Molekül Krystallwasser, das zur Hälfte über Schwefelsäure fortgeht, der Rest größtenteils bei 113°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,263 g wasserfreies Salz.

27,69 mg, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure und bei 190° 1,47 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3Na + H_2O$	Gef.
H_2O	5,42	5,31

I. 3,038 mg, bei 190° getrocknet, gaben 0,680 Na_2SO_4.
II. 7,292 „ „ 190° „ „ 1,622 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3Na$	Gef. I	Gef. II
Na	7,33	7,25	7,19

Das Kaliumsalz. Aggregat von kleinen Nadeln mit paralleler Auslöschung, enthält 1 Molekül Krystallwasser, das fast vollständig über Schwefelsäure fortgeht. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,248 g wasserfreies Salz. Eine Bestimmung bei der Siedetemperatur der gesättigten Lösung (101°) gelang der geringen Substanzmenge wegen

Digitized by Google

weniger gut. Der gefundene Wert, 8,2 g in 100 g Wasser, ist somit nur ein Maximalwert.

13,39 mg, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure und bei 180° 0,67 Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3K + H_2O$	Gef.
H_2O	5,17	5,00

10,537 mg, bei 180° getrocknet, gaben 2,729 K_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_8ClSO_3K$	Gef.
K	11,84	11,63

Das Calciumsalz, kleisterähnliche Masse, an der bei 335facher Vergrößerung keine Krystallstruktur wahrnehmbar war, enthält 4 Moleküle Krystallwasser, von welchen zwei über Schwefelsäure fortgehen, die übrigen kaum bei 113°, wohl aber bei 185°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,015 g wasserfreies Salz.

I. 12,45 mg, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure 0,57 und bei 180° noch 0,65 Wasser.

II. 9,90 mg, luftgetrocknet, verloren über Schwefelsäure 0,47 und bei 190° noch 0,50 Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_8ClSO_3)_2Ca + 4H_2O$	Gef. I	Gef. II
$2H_2O$	5,19	4,58	4,75
$2H_2O$	5,19	5,22	5,05
$4H_2O$	10,38	9,80	9,80

6,692 mg, wasserfrei, gaben 1,441 $CaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_8ClSO_3)_2Ca$	Gef.
Ca	6,44	6,34

Das Bariumsalz bildet einen Brei von äußerst feinen Nadeln. Es enthält $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, die nicht über Schwefelsäure, wohl aber größtenteils bei 112° fortgehen. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,010 g wasserfreies Salz.

15,73 mg, lufttrocken, verloren bei 189° 1,10 Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_8ClSO_3)_2Ba + 2^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	6,98	6,98

12,234 mg, wasserfrei, gaben 3,936 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{14}H_8ClSO_3)_2Ba$	Gef.
Ba	19,05	18,93

Digitized by Google

Das Kupfersalz bildet einen Brei aus äußerst feinen Nadeln. Das Waschwasser gibt mit Kupfersulfat eine aus feinen Nadeln bestehende Trübung, aber keinen Niederschlag mit gelbem Blutlaugensalz und keine blaue Farbe mit Ammoniak. Das wasserhaltige Salz ist weiß, das wasserfreie gelblichbraun, dieses wird aber beim Anfeuchten wieder weiß. Enthält 4 Moleküle Krystallwasser, die nicht über Schwefelsäure fortgehen, kaum bei 113°, wohl aber bei 185°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,010 g wasserfreies Salz.

21,86 mg, luftgetrocknet, verloren bei 185° 2,23 Wasser.

	Ber. für $(C_{14}H_8ClSO_3)_2Ca + 4\,H_2O$	Gef.
H_2O	10,03	10,20

I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäuremethylester.

Wurde durch Kochen von wasserfreiem Kaliumsalz mit Dimethylsulfat und Zerstörung des letzteren mit siedendem Wasser dargestellt, wobei auch ein Teil des Esters verseift wurde. Der Ester gab eine stark rotgefärbte Lösung, weshalb er zweimal mit Tierkohle gekocht und mehrmals aus einer Mischung von Benzol und Methylalkohol umkristallisiert wurde. Die Ausbeute war ziemlich schlecht. Schwach gelbliche Masse, aus schmalen gleichbreiten Blättern oder dünnen Prismen bestehend, die bei 172—172,5° schmelzen.

5,365 mg gaben 11,44 CO_2 und 1,69 H_2O.[1])

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_3ClS$	Gef.
C	58,7	58,2
H	3,6	3,5

I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäureäthylester.

Wurde durch 8 Minuten langes Kochen von wasserfreiem Kaliumsalz mit einem Überschuß an Diäthylsulfat dargestellt, worin das Salz schwer löslicher zu sein scheint als in Dimethylsulfat. Schon nach einmaligem Umkry-

[1]) Diese und die folgenden *Mikro*analysen verdanke ich Herrn fil. lic. R. Lychou.

Digitized by Google

stallisieren war der Ester völlig rein und wurde in sehr guter Ausbeute erhalten. Weiße Masse von Krystallen, die ebenso aussehen wie der Methylester und bei 182,5 bis 183° schmelzen.

0,2559 g gaben 0,5631 CO_2 und 0,0915 H_2O. Das Silber nahm um 0,1040 g zu, das ausgelaugte Silbersulfat wog 0,2428 g. Spuren von $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_3ClS$	Gef.
C	59,9	60,0
H	4,1	4,0
Cl	11,1	11,4
S	10,0	9,8

I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäurechlorid.

Den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildete die Beobachtung, daß bei der Darstellung des I. 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfochlorids bisweilen Brom wegging. Versuche, durch Verwendung eines größeren Überschusses an Phosphorpentachlorid und Erwärmung auf 180—200° direkt aus dem Kaliumbromphenanthrensulfonat Chlorphenanthrensulfochlorid zu erhalten, gelangen indessen nur, wenn kleine Mengen (z. B. 5 g) in Arbeit genommen wurden. Bisweilen ging hierbei gar kein freies Brom weg, aber ein bromhaltiger Anflug (Phosphorpentabromid?) setzte sich im Kolbenhalse ab. Ein besseres Verfahren scheint darin zu bestehen, das Bromsulfochlorid erst annähernd rein darzustellen, es in einem Kolben zu schmelzen und etwas mehr als sein halbes Gewicht Phosphorpentachlorid allmählich unter Schütteln hinzuzufügen. Bei jedem Zusatz tritt heftige Reaktion und Bromentwicklung ein. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen krystallinisch und wird aus Benzol umkrystallisiert. Etwas gelbliche Masse verhältnismäßig großer Prismen, die bei 196—197° schmelzen. Die Substanz ist frei von Brom. Sie hat als Ausgangsmaterial bei der Darstellung aller übrigen Derivate gedient.

Eine damit identische Verbindung entsteht, wenn

Digitized by Google

man das nach Sulfonierung von 10-Chlorphenanthren erhaltene Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid behandelt (vgl. unten).

0,2392 g gaben 0,4686 CO_2 und 0,0533 H_2O. Das Silber nahm um 0,1282 g zu und das ausgelaugte Silbersulfat wog 0,2362 g. Kein $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_8O_2Cl_2S$	Gef.
C	54.0	53,4
H	2,6	2,5
Cl	22,8	23,2
S	10,3	10,2

Erhitzung des Chlorids mit Wasser. 1 g feingepulvertes Chlorid wurde mit 20 ccm Wasser je 2 Stunden auf immer höhere Temperaturen erhitzt.

130—135°: Das Chlorid größtenteils unverändert.
160—165°: Farblose, viscöse, aber nicht völlig klare Flüssigkeit.
Etwa 200°: Die Flüssigkeit trübe (von Salz?), äußerst viscös.
270—276°: Weißer, flockiger Niederschlag, schwarzes Öl, keine auffallende Viscosität.
300—310°: Kleiner weißer Niederschlag, schwarze Kugeln, fast ungefärbte Lösung.

Die Sulfosäuregruppe scheint somit etwa gleich fest wie die der I. Bromsulfosäure gebunden zu sein.

Die Abspaltung der Sulfosäuregruppe verläuft unter diesen Umständen gar nicht glatt. Die Dunkelfärbung der abgeschiedenen Substanz zeigt Oxydation an; als Oxydationsmittel hat die Schwefelsäure gewirkt. Beim Öffnen des Rohres machte sich ein sehr starker Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar. Sulfation war in der Lösung nur in geringem Maße vorhanden. — Die kleine weiße Fällung löste sich leicht in Äther und hatte Phenolcharakter. — Die feste Substanz wurde mit Alkohol und Benzol ausgekocht, letzteres wurde dabei rot gefärbt. Der ungelöste Rückstand, der auch in Eisessig unlöslich war, stellte ein gelblichbraunes Pulver mit einem Stich ins Grüne dar, das nach geringer Sinterung bei 298—300° schmolz. Es war chlorfrei; dieses Oxydationsprodukt scheint dasselbe zu sein, das ich beim Bromieren von

Digitized by Google

Kaliumphenanthren-3-sulfonat erhalten habe[1]), die Analysen stimmen aber nicht gut mit dieser Annahme und übrigens auch mit keiner zurzeit wahrscheinlichen Formel.

I. 4,570 mg gaben 15,09 CO_2 und 1,73 H_2O.
II. 4,771 mg „ 15,865 CO_2 „ 1,85 H_2O.

Gef.	I	II
C	90,06	90,69
H	4,24	4,34

Durch den katalytischen Einfluß eines größeren Salzsäurezusatzes kann die Abspaltung der Sulfosäuregruppe bei beträchtlich niedrigerer Temperatur bewirkt werden, wobei die Oxydation zurücktritt und eine bessere Ausbeute von 10-Chlorphenanthren erhalten wird. Vgl. weiter unten.

I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäureamid.

Sulfochlorid vom Schmelzp. 194—195° wurde in Benzol gelöst und mit konz. Ammoniak geschüttelt, wonach das Benzol weggekocht wurde. Weißer Niederschlag, der nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisiert wurde. Weiße Masse äußerst dünner Nadeln, die bei 281—282° schmolzen. Eine Mischung mit der entsprechenden Bromverbindung (Schmelzp. 280—281°) schmolz bei 279—281°. Eine qualitative Probe, von welcher ein kleiner Teil deutliche Reaktion auf Chlor gab, zeigte keine Spur von Brom.

5,376 mg gaben 0,221 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2NClS$	Gef.
N	4,81	4,79

I. 10-Chlorphenanthren-3- oder -6-sulfosäureanilid.

Sulfochlorid vom Schmelzp. 194—195° wurde mit frisch destilliertem Anilin übergossen, in welchem es sich unter Erwärmung auflöste. Die Lösung wurde ein

[1]) Vgl. die vorangehende Abhandlung.

Digitized by Google

paar Minuten gekocht und dann in Wasser ausgegossen, hierauf der Überschuß an Anilin in verdünnter Salzsäure gelöst, die eine graue Krystallmasse zurückließ. Diese wurde noch mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet, mit Tierkohle gekocht und aus Benzol umkrystallisiert. Etwas grauliche Masse, aus kleinen, langgestreckten Krystallen bestehend, die bei 197—198° schmelzen.

6,711 mg gaben 0,225 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_2NClS$	Gef.
N	3,81	3,89

10-Chlorphenanthren.

Verschiedene Reste von Estern, Salzen und dgl. wurden mit verdünnter Salzsäure 4 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt, wobei ein schwarzer Körper entstand. Geruch nach Schwefeldioxyd. Der schwarze Körper löste sich leicht in Äther, der beim Verdunsten ein rotes Öl hinterließ, welches beim Anreiben mit Alkohol feste Gestalt annahm. Nun wurde in Alkohol gelöst, der einen kleinen Rest von rotschwarzer Schmiere hinterließ, wonach die Lösung mit Tierkohle gekocht wurde. Beim teilweisen Abdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur schied sich eine ziemlich weiße Krystallmasse ab, die aus Äther mit etwas Alkohol umkrystallisiert wurde. Weiße Krystallwarzen, die bei 52,5—53,5° schmelzen. 10-Chlorphenanthren gibt mit 1 Molekül Pikrinsäure eine rote krystallisierende Verbindung vom Schmelzp. 112—113°, die bei der Mischprobe sich als identisch mit dem aus direkt dargestelltem 10-Chlorphenanthren erhaltenen Pikrat erwies (vgl. unten).

Einwirkung des Chlors auf Phenanthren in Kohlendisulfid.[1])

200 ccm Kohlendisulfid wurden in der Kälte mit trocknem Chlorgas gesättigt, von welchem es 26 g auf-

[1]) Bei diesem Teil der Untersuchung hat mich Herr fil. mag. A. Hagelin in anerkennenswerter Weise unterstützt.

Digitized by Google

nahm. Diese Lösung wurde allmählich unter Kühlung zu einer Lösung von 50 g Phenanthren in 60 ccm Kohlendisulfid zugesetzt. Hierbei ging Chlorwasserstoff fort, die Flüssigkeit nahm eine dunklere, braungelbe Farbe an und ein winziger, leichter Niederschlag entstand. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht gestanden hatte, wurde jener abfiltriert und mit Alkohol ausgekocht. Er bildete eine etwas graue Masse von äußerst dünnen, zusammengefilzten Nadeln. Er war in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Kohlendisulfid fast unlöslich, konnte aber aus Chloroform, worin er auch sehr schwer löslich war, umkrystallisiert werden. Er schmolz noch nicht bei 307° und da seine Menge nur einige Zentigramme betrug, wurde er nicht weiter untersucht.

Von dem Filtrat wurden nun 200 ccm Kohlendisulfid abdestilliert, wonach eine bedeutende Krystallausscheidung im Rückstand auftrat. Diese wurde abfiltriert und mit Alkohol gekocht. Dabei blieb ein Teil ungelöst, welcher jedoch aus viel Alkohol umkrystallisiert werden konnte. So wurde etwa 1 g einer Substanz gewonnen, die in kleinen, dünnen, biegsamen, glänzenden, hellgelben Nadeln krystallisierte; sie schmilzt bei 208 bis 209° und gibt bei der Oxydation Anthrachinon. Sie ist somit *9, 10-Dichloranthracen.*

0,1860 g gaben 0,4662 CO_2, 0,0551 H_2O und 0,0536 Cl.

	Ber. für $C_{14}H_8Cl_2$	Gef.
C	68,0	68,4
H	3,3	3,3
Cl	28,7	28,8

Aus der alkoholischen Lösung fiel eine Mischung obiger Substanz mit einer anderen in farblosen, kompakten stab- oder spießförmig erscheinenden Krystallen aus. Diese konnten ausgelesen und auch ihres größeren Gewichts wegen durch Schlämmen von den leichteren Nadeln getrennt und dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Die erhaltene Menge war ein wenig größer als die der oben erwähnten Substanz.

Digitized by Google

Dieser farblose Körper ist *9,10-Phenanthrendichlorid.* Er schmilzt bei 154—155° unter Chlorwasserstoffentwicklung (das Gas färbt blaues Lackmuspapier rot). Nach halbstündiger Erhitzung auf 155—200° hörte die Gasentwicklung auf. Die Schmelze erstarrte bei der Abkühlung und zeigte dann den Schmelzp. 49—53°, übereinstimmend mit dem 10-Chlorphenanthren.

0,2161 g gaben 0,5348 CO_2, 0,0791 H_2O und 0,0612 Cl.

	Ber. für $C_{14}H_{10}Cl_2$	Gef.
C	67,5	67,5
H	4,0	4,1
Cl	28,5	28,3

Das kohlendisulfidhaltige Filtrat (das hauptsächliche Reaktionsprodukt) wurde nun auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Kohlendisulfid weggegangen war. Man erhielt dann ein in dünnerer Schicht hellgrüngelbes, in dickerer rotbraunes Öl mit starker Fluorescenz in Grün und Violett. Versuche, dieses im Vakuum zu destillieren, scheiterten am gewaltsamen Stoßen, das weder ein durchgeleiteter Luftstrom, noch Tonscherben milderten. Es wurde dann bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei Chlorwasserstoff massenhaft wegging. Der größte Teil destillierte bei 343—346° als eine hellgelbe Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu einer fast weißen Substanz erstarrte, die bei 35—55° schmolz.

Diese besteht größtenteils aus *10-Chlorphenanthren.* 2 g, in Eisessig mit Chromsäure oxydiert, gaben nämlich 1,1 g Phenanthrenchinon, das schon beim ersten Auskrystallisieren fast rein war (Schmelzp. 199—201°). Durch Umkrystallisieren aus Äther oder aus Äther mit Alkohol kann man die neue Verbindung einigermaßen reinigen, ein völlig reines Produkt zu erzielen, ist jedoch nicht gelungen.

Eine Fraktion mit dem Schmelzp. 43—46° gab mit Pikrinsäure in Alkohol ein in gelbroten Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmelzp. 111—112°; mit 10-Chlorphenanthren aus einem Vorversuch wurde ein Pikrat,

Digitized by Google

das bei 112—114° schmolz, erhalten. Weder das eine noch das andere zeigt in Mischung mit Pikrat aus 10-Chlorphenanthren, das über die Chlorphenanthrensulfosäure erhalten war, eine Depression.

5,590 mg (Schmelzp. 112—114°) gaben 0,456 ccm Stickgas bei 14° und 769 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{12}O_7N_3Cl$	Gef.
N	9,52	9,81

Eine kleine Menge 10-Chlorphenanthren vom Schmelzp. 49—50,2° wurde in derselben Weise wie 10-Bromphenanthren[1]) *sulfoniert*. Nur wurde schließlich auf 165—170° anstatt auf 150—155° erhitzt, um die Masse zu verflüssigen. Obwohl nur wenige Minuten auf dieser Temperatur gehalten wurde, war das Reaktionsprodukt ziemlich dunkel gefärbt. Die Ausbeute an Kaliumsalz war gut, das daraus erhaltene Sulfochlorid schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 196—197°. Eine Mischprobe mit Sulfochlorid aus Bromphenanthrensulfosäure schmolz bei 195—197°. Die Identität der Präparate kann somit nicht bezweifelt werden.

[1]) Diese Annalen **398**, 127 (1913). Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **5**, No. 5, S. 4 (1913).

Digitized by Google

Über die Produkte der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetylen;

von *H. P. Kaufmann.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.][1])

(Eingelaufen am 24. Dezember 1917.)

Die dunkle elektrische Entladung ist bisher zur Erzeugung chemischer Reaktionen sehr wenig benutzt worden. Lediglich die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon auf diesem Wege ist theoretisch eingehend studiert und in der Technik angewandt worden. Ich habe es mir zur Aufgabe gemacht, die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf organische Gase näher zu untersuchen und damit allgemeinere Gesichtspunkte über die Wirkungsweise dieser Energieform zu gewinnen.

Außerordentlich interessant ist die Umwandlung, die das *Acetylen* durch die dunkle Entladung erfährt. Die ersten Versuche in dieser Richtung haben de Wilde und P. und A. Thenard angestellt. de Wilde[2]) benutzte einen Apparat in der Art der Siemensschen Ozonröhren und fand, daß das Acetylen darin durch die dunkle Entladung in eine gelbe, ölige Flüssigkeit umgewandelt wurde, die nach einigen Stunden zu einer braunen, sehr spröden Masse erstarrte. Sie ließ sich in keinem Lösungsmittel auflösen und brannte, auf dem Platinblech erhitzt, wie Pulver ab, unter Zurücklassung poröser Kohle. P. und A. Thenard[3]) beobachteten im wesentlichen die gleichen Erscheinungen. Die Analyse des braunen Körpers ergab die empirische Zusammensetzung des Acetylens. Neben diesem ließ sich eine

[1]) Habilitationsschrift, Jena 1916.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 357 (1874).

[3]) Compt. rend. 78, 219 (1874).

Digitized by Google

ölige Flüssigkeit feststellen, deren Menge jedoch zu einer Analyse oder Dampfdichtebestimmung nicht ausreichte.

Berthelot[1]) kondensierte Acetylen allein und gemengt mit dem doppelten Volumen Wasserstoff. Der im ersten Falle zurückgebliebene gasförmige Rückstand bestand, vom überschüssigen Acetylen befreit, aus 4 Vol. Äthylen, 4 Vol. Äthan und mehr als 90 Vol. Wasserstoff. Dem festen Kondensationsprodukt des Acetylens gibt Berthelot infolgedessen die Formel $(C_4H_2)_n$. Als er es in einer Stickstoffatmosphäre zur Zersetzung brachte, glaubte er Styrol unter den Zersetzungsprodukten nachweisen zu können. Daneben entstand ein brennbares Gas, das in 100 Tln. enthielt: 4 Tle. Acetylen, 8 Tle. Äthylen, 20 Tle. Krotonylen, 14 Tle. Äthan und 54 Tle. Wasserstoff. Mit gebranntem Kalk destilliert, ergab das feste Produkt Aceton. Der Luft ausgesetzt, absorbierte es beträchtliche Mengen Sauerstoff, und zwar bei einem Versuch mehr als ein Viertel seines Gewichtes. Seine Erfahrungen faßt Berthelot folgendermaßen zusammen:

„Diese Beobachtungen zeigten, daß die durch den elektrischen Strom erzeugte Kondensation des Acetylens grundverschieden ist von der durch Hitze bewirkten.

Die Polymerisation des Acetylens durch Hitze erzeugt besonders Benzol. Aber sie findet statt mit beträchtlichen Energieverlusten, woraus sich die große Beständigkeit der Reaktionsprodukte erklärt. Im Gegensatz dazu halten die in der Kälte durch den elektrischen Strom erzeugten Produkte eine viel größere Menge Energie zurück; das beweist die explosionsartige, exotherme Zersetzung. Nunmehr sind sie viel weniger stabil und dem Molekül des Acetylens ähnlicher."

Nach Berthelot sind es besonders zwei serbische Forscher, Losanitsch und Jovitschitsch, gewesen, die sich mit diesen Kondensationsprodukten des Acety-

[1]) Ann. chim. phys. [5] **10**, 67 (1877); Ann. chim. **24**, 135 (1891); Compt. rend. **126**, 570 (1898).

Digitized by Google

lens näher befaßten. Losanitsch[1]) teilt das elektrokondensierte Acetylen in zwei Teile; der eine ist nach seiner Angabe in Äther und Alkohol löslich und bleibt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als dickflüssige, wohlriechende Masse zurück. Der zweite Teil ist fest, in allen Lösungsmitteln unlöslich und hat einen brenzlichen Geruch. Eine stimmende Analyse beider Körper ist Losanitsch nicht gelungen, da er es nicht verstand, die Sauerstoffaufnahme an der Luft zu vermeiden. Bei raschestem Arbeiten kam er zu einer Differenz von 9,29 Proz. Zur Berechnung der molekularen Zusammensetzung läßt er die analytische Differenz unberücksichtigt und findet aus dem Verhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff für den flüssigen Bestandteil eine Formel $(3C_2H_2.C_2H_4)_5$. In einer späteren Arbeit[2]) schreibt Losanitsch dem festen Körper die Zusammensetzung $C_{48}H_{46}$ dem flüssigen $C_{48}H_{50}$, $C_{40}H_{44}$ und $C_{40}H_{50}$ zu, je nachdem das Gas im Elektrisator schneller oder langsamer erneuert wurde. Auch hier wurden die empirischen Formeln abgeleitet, indem die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff unter Weglassen derjenigen des Sauerstoffs auf 100 umgerechnet wurden.

Weiter beobachtete Losanitsch, daß das kondensierte Acetylen eine Emanation gibt, die imstande ist, Kaliumjodid unter Jodausscheidung zu oxydieren und auf die photographische Platte eine reduzierende Wirkung ausübt. Diese ist nicht radioaktiver Natur, sondern rührt von absorbiertem Sauerstoff her. Durch Behandlung mit ozonisiertem Sauerstoff nahm das feste Produkt bis 26 Proz. dieses Gases auf.

Jovitschitsch hat gleichfalls die Produkte untersucht, die durch Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetylen entstehen.[3]) Da er bei der Analyse stets Differenzen von 100 fand, schreibt er „den

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4659 (1907).
[2]) Wiener Monatshefte **29**, 754 (1908).
[3]) Wiener Monatshefte **29**, 1 (1908).

Digitized by Google

rätselhaften Mangel an Kohlenstoff bei den Kondensationsprodukten des Acetylens" einer Transformation von Elementen zu. In Zusammenhang damit erklärt er die Wirkung auf die photographische Platte als Folge einer radioaktiven Eigenschaft. Die von ihm aufgestellten Formeln entbehren jeder experimentellen Grundlage.

Allgemeiner Teil.

Eine eingehendere Untersuchung der durch die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetylen entstehenden Produkte erschien von großem Interesse. Über ihre Konstitution ist seither nur vermutungsweise geschrieben worden, und es sind noch keine Abbauprodukte gefaßt worden, die einen Rückschluß auf den molekularen Bau erlaubten. Die einfachen Zersetzungsprodukte, wie Kohlensäure, Methan, Aceton usw., die Berthelot beim Erhitzen und bei der brutalen Oxydation mit gebranntem Kalk erhielt, können keinerlei Anhaltspunkte ergeben. Wie schon von anderer Seite betont wurde, setzen diese bei der elektrischen Behandlung des Acetylens entstehenden Produkte der chemischen Erforschung große Schwierigkeiten entgegen. Sie lassen sich nicht destillieren, sondern zersetzen sich beim Erhitzen explosionsartig, geben keinerlei krystallisierende Verbindungen und polymerisieren sich vor allem äußerst leicht zu hochmolekularen Verbindungen, die sich jedem chemischen Eingriff hartnäckig widersetzen. Trotzdem wurde versucht, Klarheit über ihre Konstitution zu erlangen. denn der auffallende Unterschied gegenüber den Eigenschaften der durch pyrogene Behandlung aus Acetylen erhaltenen Körper und die Frage, handelt es sich um aliphatische oder aromatische Verbindungen, verlangten eine Aufklärung. Daneben erscheint mir jede Untersuchung, die geeignet ist, zur Erforschung der bis jetzt in ihrem Wesen so wenig erkannten dunklen elektrischen Entladung beizutragen, und die einen Vergleich mit der Wirkung anderer Energieformen erlaubt, von

Digitized by Google

Wichtigkeit. Im folgenden sollen die Ergebnisse dieser Untersuchungen kurz zusammengefaßt werden.

Die bisherigen Untersuchungen über die bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetylen erhaltenen Produkte krankten besonders an dem Mangel an Ausgangsmaterial. Daher war das erste Bestreben, eine Versuchsanordnung zu finden, die genügende Ausbeuten sicherte. Nach mannigfaltigen Versuchen ist es schließlich gelungen, unter Anwendung eines geeigneten Elektrisators mit Hilfe hochgespannter, durch Hochfrequenzmaschinen erzeugter Wechselströme, die Schwierigkeiten zu überwinden. Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Vollmer für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des physikalisch-technischen Institutes zur Verfügung stellte, herzlichst danken.

Bei diesen Versuchen, eine bessere Ausbeute zu erlangen, ließ sich eine wichtige Feststellung machen. Der Elektrisator erwärmt sich, besonders bei Anwendung stärkerer Ströme, beträchtlich, und trotzdem schon öfters auf die große Wichtigkeit einer genügenden Kühlung hingewiesen wurde, muß diese bei den bisherigen Versuchen außer acht gelassen worden sein. Wird nämlich durch reichliches Kühlwasser dafür gesorgt, daß der Apparat sich nicht erwärmt, so entstehen nicht zwei Produkte, ein flüssiges und ein festes, sondern lediglich das erstere in Form des bekannten dickflüssigen Öls von gelbbrauner Farbe. Nur wenn der Elektrisator bei mangelhafter Kühlung warm wird. polymerisiert sich dieses zu dem festen, hornartigen Körper, den de Wilde zuerst beschrieb und der also ein sekundäres Produkt ist. Wird die Polymerisation verhindert, so fließt das reichlich entstehende Öl nach dem Boden des Apparates ab und ist dort vor einer weiteren Einwirkung der Entladung und damit auch vor der Gefahr einer Erwärmung geschützt. Die Ausbeute betrug bei einstündiger Dauer des Versuches ungefähr 50 g.

Digitized by Google

Bei den Versuchen von A. de Hemptinne[1]) spielte der Wandabstand im Elektrisator eine große Rolle. Bei verschiedenen Wandabständen erhielt er verschiedene Reaktionsprodukte. Bei der elektrischen Behandlung des Acetylens ließ sich diese Erscheinung nicht feststellen. Lediglich die Ausbeute wechselte. Bei geringerem Wandabstand muß ein schwächerer Strom angewandt werden, damit das Überspringen von Funken vermieden wird. Die Erwärmung ist in diesem Falle naturgemäß größer und für stärkere Kühlung muß gesorgt werden. Berührt durch falsches Einsetzen das innere Rohr des Elektrisators das äußere, so tritt an der Berührungsstelle sofort Ausscheidung des festen Produktes ein, das bald darauf verkohlt. Bei den angewandten Stromverhältnissen hat sich ein Wandabstand von 5 mm als der günstigste erwiesen.

Das derart hergestellte ölige Produkt entspricht der Beschreibung Losanitschs. Es ist äußerst unbeständig und polymerisiert sich rasch bis auf einen geringen Teil zu dem festen Körper. Wie bei der Molekularbestimmung festgestellt wurde, ist bei gewöhnlicher Temperatur schon nach einigen Stunden merkliche Polymerisation eingetreten, die nach 2 Tagen so weit fortgeschritten ist, daß die sonst lösliche Substanz unlöslich geworden ist. Diese leichte Polymerisation erschwert die chemische Untersuchung außerordentlich. Beim Stehen der Lösungen, beim Erwärmen, schließlich bei fast jedem chemischen Eingriff scheidet sich das feste Polymerisationsprodukt ab. Die begierige Absorption des Sauerstoffs hat Losanitsch nicht zu stimmenden Analysen kommen lassen. Die von ihm ausgeführten Bestimmungen, bei denen der fehlende Prozentgehalt als Sauerstoff angesprochen wurde, können nicht befriedigen. Durch geeignete Versuchsanordnung läßt sich jedoch der Luftsauerstoff ausschließen. Eine große Zahl auf diese Art

[1]) Bull. Acad. roy. Belgique **34**, 269.

Digitized by Google

ausgeführter, einwandfreier Analysen lieferte den Beweis, daß die untersuchte Substanz die empirische Zusammensetzung des Acetylens hat. Es findet also durch die elektrische Entladung wie bei der pyrogenen Einwirkung Polymerisation statt. Die bei der Herstellung des Öles gemachte Beobachtung, daß im Elektrisator das in großer Menge eingeleitete Acetylen bei genügender Kühlung vollständig umgesetzt wurde und keinerlei gasförmiger Rückstand blieb, deutete schon auf dieses Ergebnis hin.

Losanitsch schreibt dem Öl, das er für einheitlich hält, ein Molekulargewicht von 500 zu. Versuche mit frisch hergestellten Präparaten, bei denen wieder der Zutritt von Luftsauerstoff verhindert wurde, ergaben einen wesentlich geringeren Wert, nämlich ein Molekül von 226. Nach 12 Stunden war das Molekulargewicht durch Polymerisation auf 266 gestiegen und nach 48 Stunden ließ sich keine Bestimmung mehr ausführen, da das Präparat unlöslich geworden war.

Das feste Polymerisationsprodukt war bisher im Elektrisator bei mangelhafter Kühlung hergestellt worden. Das Präparat haftet bei dieser Herstellungsweise ziemlich fest an den Wänden des Apparates, löst sich aber nach Zugabe von Eiswasser, sofort nach Beendigung des Versuches, als braune, spröde Masse ab. Eine viel bessere Art der Darstellung ist die durch Polymerisation des Öles in Lösungen. Werden geeignete Lösungen im Einschlußrohr mäßig erwärmt, so scheidet sich ein feines, hellgelbes Pulver ab, das alle Eigenschaften des festen Produktes hat. Wegen seiner Feinheit ist es chemischen Angriffen viel zugänglicher als das hornartige Produkt, das sich im Elektrisator bildet.

Die rapide Absorption des Sauerstoffs ist zuerst von Berthelot beobachtet worden. Er untersuchte besonders das feste Polymerisationsprodukt, während Losanitsch bei dem flüssigen das gleiche Verhalten feststellte. Letzteres überzieht sich an der Oberfläche mit einer Schicht des Oxydationsproduktes, das den Kern

Digitized by Google

eine Zeitlang vor der Einwirkung des Sauerstoffs schützt. Losanitsch schreibt über die Sauerstoffaufnahme:

„Es ist am wahrscheinlichsten, daß bei der Sauerstoffaufnahme sich nur die doppelten Bindungen betätigen, an welche Sauerstoff addiert wird. Die Additionsprodukte können entweder äthylenoxydartig sein oder unter Annahme einer Umlagerung Ketone sein:

$$-CH{=}CH- + O\begin{cases} -CH-CH- \\ \diagdown\!O\!\diagup \\ -CO-CH_2- \end{cases}$$

Aus der Menge des addierten Sauerstoffs kann ein Rückschluß auf die kleinste Zahl der vorhandenen Doppelbindungen gezogen werden. Die Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft anzuziehen, kommt meines Wissens keinem anderen Kohlenwasserstoff als diesem zu, wohl aber manchen komplizierten, natürlichen, ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Körpern wie Erdöl, Kautschuk, Guttapercha, Terpentin, ferner auch manchen Harzen. Vielleicht besteht zwischen beiden Arten Körpern auch eine Analogie im molekularen Bau."

Die Annahme, daß andere künstliche Kohlenwasserstoffe Sauerstoff nicht aufnehmen, ist irrig. Als Beispiel sei das Diisokrotyl erwähnt, das sehr unbeständig ist, sich leicht polymerisiert und begierig Sauerstoff aufnimmt.[1]) Über die Art der Bindung des Sauerstoffs, bei der sich nur die nicht cyclisch angeordneten Doppelbindungen beteiligen könnten, ist nach dem bis jetzt vorliegenden Material kein Schluß zu ziehen. Der flüssige Körper polymerisiert sich gleichzeitig, der feste verändert sein Aussehen nicht. Auch im chemischen Verhalten ließ sich nach der Sauerstoffaufnahme ein Unterschied bis jetzt nicht feststellen.

Die Wirkung der Polymerisationsprodukte auf die photographische Platte hat viel Verwirrung angerichtet. Daß das Öl sowohl als auch das feste Produkt an und

[1]) Journ. prakt. Chem. **44**, 228 (1870).

Digitized by Google

für sich keine Wirkung auf die Platte ausüben, ist leicht zu beweisen. In Stickstoffatmosphäre ausgeführte Versuche ergaben nämlich negative Resultate. Vorbedingung für die photographische Wirkung ist also die Vereinigung mit Sauerstoff. Es fragt sich nun, tritt bei der starken Sauerstoffbindung eine unsichtbare Strahlung ein, oder ist Ozonisierung des Sauerstoffs, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, die Ursache? Die Wirkung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd auf die photographische Platte ist ja bekannt.[1]) Eine große Anzahl von Versuchen, die nebenher unter gleichen Bedingungen mit sehr verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung ausgeführt wurden, ergab eine vollständige Analogie der Erscheinungen.

Der Versuch, das Öl bei gewöhnlichem Druck zu destillieren, scheiterte, denn oberhalb 100° tritt unter Verkohlung plötzliche Zersetzung ein. Durch vorsichtiges Erwärmen im Wasserbade bei 10 mm Druck ging jedoch bei 70° eine kleine Menge eines hellen Öles über, das keinen einheitlichen Siedepunkt hatte und ein Gemenge verschiedener Substanzen darstellt, deren Trennung noch nicht gelang. Der Rest des ursprünglichen Öles erstarrte im Wasserbade zu einer kautschukartigen Masse, die erst nach längerer Zeit die Elastizität verlor und bröcklig wurde.

Wie sich erwarten ließ, addiert das ölige Polymere begierig Brom. In einer Stickstoffatmosphäre wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Brom auf eine mit dem gleichen Lösungsmittel hergestellte Lösung des Öles zur Einwirkung gebracht. Unter starker Erwärmung tritt Reaktion ein, während ein heligelbes Pulver ausfällt. Dieses Produkt nimmt keinen Sauerstoff auf, die Analyse stimmt auf 100 und zeigt Kohlenstoff und Wasserstoff im gleichen Verhältnis wie Acetylen. Es ist in einigen

[1]) Physik Ztschr. **5**, 688—690 (1904); Ber. d. d. phys. Ges. **38**, 53—56 (1905); Verh. d. Physik. Ges. **3**, 78—86 (1905); Ann. d. Phys. **16**, 667—683 (1905); **17**, 192—195 (1905); Zentralbl. **2**, 600 (1905).

Digitized by Google

organischen Lösungsmitteln löslich, läßt sich aber nicht krystallisieren. Nach einigen Wochen zersetzt es sich und verliert die Löslichkeit. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab ein Molekül von nahezu 3000. Das feste Polymere reagiert unter gewöhnlichen Umständen nicht mit verdünnter Bromlösung, wird jedoch von stärkerer unter Abscheidung von Bromwasserstoff verkohlt.

Alkoholische Silbernitratlösung ist ein scharfes Reagens auf höhere, monosubstituierte Acetylene. Nach Krafft schmelzen die so unter Addition von $AgNO_3$ entstehenden Niederschläge auf dem Platinblech und verbrennen unter lebhaftem Aufflammen. Ein Körper $C_{10}H_{21}C{=}{=}CAg.AgNO_3$ verpufft, ohne vorher zu schmelzen. Auf Zusatz einer Lösung von Silbernitrat in 98 Proz. Alkohol zu der Lösung des öligen Polymeren in Tetrachlorkohlenstoff entsteht ein Silbersalz in Form eines flockigen, hellgelben Niederschlages. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es lebhaft, ohne vorher zu schmelzen. Die Bildung dieses Körpers liefert den Beweis, daß in dem öligen Polymerisationsprodukt zum mindesten eine Methingruppe enthalten ist.

Die Versuche, das Öl zu reduzieren, scheiterten an der stets eintretenden Polymerisation. Der feste Körper wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Dagegen gelang es, durch geeignete Oxydationsmittel bei beiden Polymeren bekannte Produkte zu erhalten und damit Licht in ihre Konstitution zu bringen.

Verdünnte Salpetersäure, mit dem festen Produkt längere Zeit erhitzt, erzeugt neben hochmolekularen, teilweise zerfließlichen Nitroverbindungen, die nicht krystallisieren und keine Gewähr für einheitliche Zusammensetzung bieten, in geringer Menge Benzoesäure. Ebenso verhielt sich das kautschukartige Polymerisationsprodukt, das bei der Destillation unter vermindertem Druck zurückblieb.

Auch der Versuch, durch noch stärkere Oxydation

Digitized by Google

mit alkalischem Kaliumpermanganat sämtliche Seitenketten zu sprengen und die Carbonsäuren des Benzols zu erhalten, verlief erfolgreich. Die wäßrige Emulsion des Öles, in geeigneter Weise mit alkalischer Permanganatlösung zur Reaktion gebracht, ergab Benzoesäure in reichlicher Ausbeute. Daneben ließen sich jedoch auch Isophthalsäure und Terephtalsäure isolieren. Das feste Polymerisationsprodukt wird viel schwieriger angegriffen, liefert jedoch nach längerer Einwirkung die gleichen Produkte. Im Vergleich zu der angewandten Menge der Substanz waren die Mengen der erhaltenen Benzoesäure, Isophthalsäure und Terephtalsäure gering, ein Beweis, daß ein großer Teil der Kohlenstoffatome in ungesättigten Ketten angeordnet ist, die bei der Oxydation reichlich Kohlensäure lieferten.

Die dunkle elektrische Entladung, diese noch wenig zu chemischen Reaktionen angewandte, jedoch höchst wirkungsvolle Energieform, hat bei der Einwirkung auf Acetylen Produkte ergeben, deren Eigenschaften, verglichen mit denjenigen der pyrogenen Behandlung, sehr überraschten. Ihr endothermer Charakter schien auf aliphatische Konstitution hinzuweisen. Die erhaltenen Oxydationsprodukte, Benzoesäure und die Phthalsäuren, haben aber den Beweis geliefert, daß auch hier Ringschluß eingetreten ist. Diese schwer zu behandelnden, zu weiterer Polymerisation neigenden Körper sind also Derivate cyclischer Körper mit einer oder mehreren Seitenketten. Wie die Bromaddition und die Entstehung eines Silbersalzes zeigt, sind diese ungesättigter Natur und besitzen zum mindesten eine Methingruppe. In ihnen liegt der endotherme Charakter begründet. Die dunkle elektrische Entladung, die elektrische, strahlende und pyrogene Wirkung vereinigt, hat möglicherweise Zwischenprodukte erzeugt, die bei der pyrogenen Behandlung des Acetylens schon im Entstehungszustand zerfallen und Veranlassung zur Bildung beständiger zyklischer Körper geben. Auf alle Fälle ist die Ein-

Digitized by Google

wirkung der dunklen elektrischen Entladung ein Mittel, das aliphatische Acetylen in aromatische Verbindungen umzuwandeln.

Experimenteller Teil.

Apparatur.

Von den angewandten Versuchsanordnungen soll nur die zuletzt gebrauchte, die die besten Ausbeuten lieferte, beschrieben werden. Zur Erzeugung des Wechselstroms wurde eine Hochfrequenzmaschine (A.E.G.) von 1200 Unterbrechungen in der Minute benutzt, deren Strom von 230 bis 250 Volt bei 2,5—3 Amp. Stromstärke durch eine Induktionsrolle von 50 cm Maximalfunkenlänge transformiert wurde. Aus der nachstehenden Photographie ist die Versuchsanordnung ersichtlich:

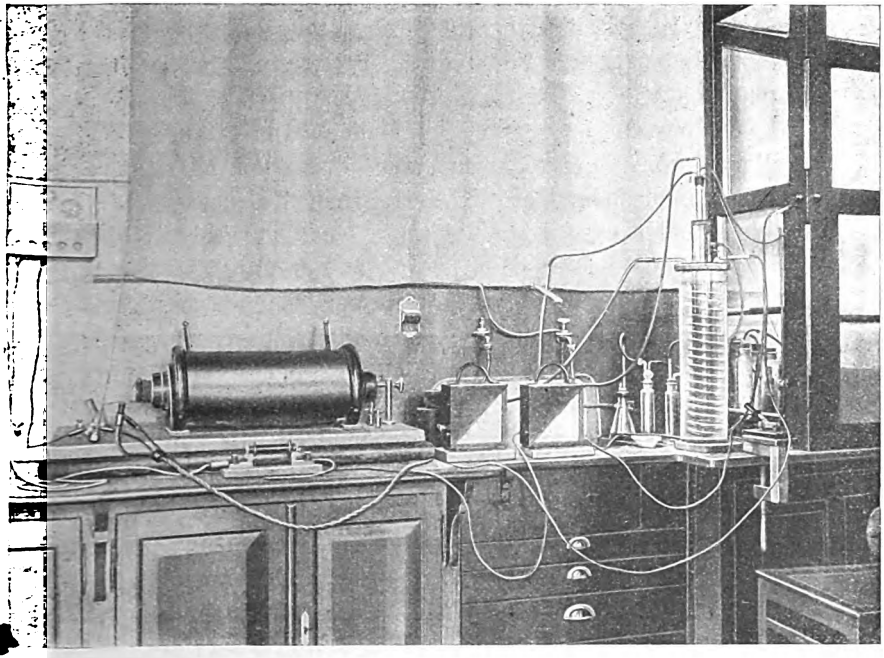


Fig. 1.

Digitized by Google

Rechts im Abzug befindet sich die Acetylenbombe mit den vorgeschalteten Reinigungsmitteln. Auf vollkommene Reinheit des angewandten Acetylens muß natürlich Wert gelegt werden. Damit durch Schlauchleitung verbunden ist der Elektrisator. Das nicht verbrauchte Gas passiert eine leere und eine mit Wasser gefüllte Waschflasche, um von da ins Freie zu gelangen. Letztere gibt Aufschluß darüber, wie schnell das Acetylen eingeleitet werden kann, um vollständig umgewandelt zu werden. Die leere Waschflasche muß eingeschaltet werden, um ein Zurücksteigen des Wassers in den Elektrisator zu verhindern, wenn durch plötzliches Aussetzen der Entladung und zu schwachen Gasstrom ein verdünnter Raum in diesem entsteht. Links auf der Photographie wird der Strom der Hochfrequenzmaschine entnommen und der Induktionsspule zugeführt. Volt- und Amperemesser sind angegliedert.

Der Elektrisator mußte derart abgeändert werden, daß auch bei langer Versuchsdauer jegliche Erwärmung unmöglich war.

Er besteht aus einem 75 cm hohen, kräftigen Glaszylinder von 30 cm Durchmesser, der oben mit einem in geschmolzenem Paraffin getränkten Holzdeckel verschlossen ist (*d*). Er ist bis zu einer gewissen Höhe mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) gefüllt, die durch *g* mit dem einen Pol des Induktors verbunden ist. Ein oft gewundenes Kühlrohr (*b*) verhindert eine Erwärmung der Schwefelsäure. In den Holzdeckel beweglich eingesetzt ist der Hauptteil des Elektrisators, bestehend aus einem äußeren und einem inneren Glasrohr aus Jenenser Glas, die in einem Abstand von 5 mm durch einen starken Schliff oder guten Kork verbunden sind. Das äußere Glasrohr (*e*) von 75 cm Länge und 6 cm Durchmesser ist im oberen Teil erweitert. Dieser taucht nicht in die Schwefelsäure ein. Da es nicht gelang, mit Hilfe einer Kühlschlange das innere Rohr vor Erwärmung zu schützen, so ist dieses zum Teil (bis *c*) versilbert und

Digitized by Google

wird von einem lebhaften Strom des Kühlwassers durchflossen (*b'*). Der Silberbelag ist durch *g'* mit dem anderen Pol des Induktors verbunden. Die Zuleitung des Acetylens (bei *a*) geschieht durch ein in das innere Rohr eingeschmolzenes dünnes Glasrohr. Das Gas passiert, von unten kommend, den Raum zwischen äußerem und innerem Rohr und ist hier der Entladung ausgesetzt. Nicht zersetztes Acetylen verläßt bei *a'* den Elektrisator und kommt durch die leere und die als Manometer dienende, mit Wasser gefüllte Waschflasche ins Freie. Das entstandene ölige Produkt kann sich bei *h* am Boden ansammeln.

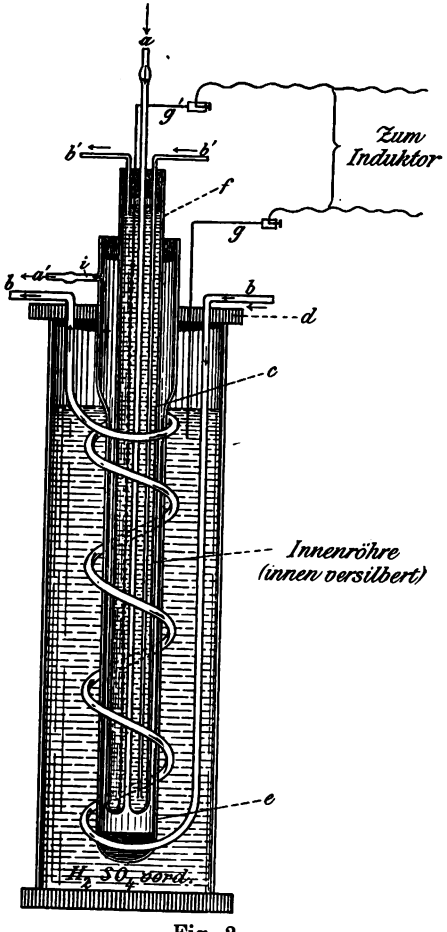


Fig. 2.

Vor Beginn des Versuches läßt man einen lebhaften Strom des gereinigten Acetylens den Elektrisator passieren. Es muß die Luft ganz verdrängt sein, um eine Zertrümmerung des Apparates durch Explosion zu verhindern und die Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff durch die entstehenden Produkte zu vermeiden. Nach Einschalten des Stromes geht mit rasselndem Geräusch,

Digitized by Google

das dem Ausdruck der „stillen" Entladung widerspricht, der Ausgleich der Elektrizitäten vor sich, während der Elektrisator im Dunkeln in bläulichem Lichte erstrahlt. War er nicht genügend gereinigt oder enthielt er noch Spuren von Luft, so springen leuchtende Funken über, und Kohle scheidet sich an den betreffenden Stellen aus. Ist dies nicht der Fall, so beginnt sofort die Verflüssigung des Acetylens. Gelbe Tropfen des Öles scheiden sich auf dem inneren und äußeren Rohr ab, lebhaft hin und her bewegt durch die Entladung. Sie sammeln sich und fließen nach dem Boden des Apparates ab, wo sie vor einer weiteren Einwirkung der Entladung geschützt sind. Die Verflüssigung des Acetylens geht sehr rasch vor sich, und der Gasstrom kann so schnell genommen werden, als die hintergeschaltete Waschflasche eine vollständige Umwandlung anzeigt. Dadurch, daß das äußere Rohr oben erweitert ist und der Silberbelag des inneren nur so weit reicht, als der Elektrisator in die Schwefelsäure eintaucht, wird der obere Teil vor dem Ausgleich der Elektrizität geschützt. Dieser kann nicht gekühlt werden und wird ohne diese Abänderung des Apparates stark erwärmt, so daß das Glas springt. Das Kühlwasser muß in lebhaftem Strom durchgeleitet werden. Man tut gut, in die verdünnte Schwefelsäure und in das aus dem inneren Rohr abfließende Wasser ein Thermometer einzutauchen, um sich zu überzeugen, daß die Temperatur nicht wesentlich steigt. Wird diese Vorsichtsmaßregel eingehalten, so entsteht keinerlei festes Produkt. Die Ausbeute beträgt nach 1– $1^1/_2$stündigem Versuch 30 bis 50 g des Öles.

Das flüssige Polymerisationsprodukt.

Die so hergestellte Substanz stellt in größerer Menge ein braunes, zähflüssiges Öl von unangenehmem Geruch dar, das sehr unbeständig ist. Es ist löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln: in Alkohol, entgegen der Angabe von Losanitsch, schwer löslich und eine

Digitized by Google

Emulsion bildend. An der Luft absorbiert es begierig Sauerstoff und überzieht sich dabei unter gleichzeitiger Polymerisation mit einer zähen Schicht, die den Kern eine Zeitlang schützt. Bei Luftabschluß wird es zunächst noch zähflüssiger, nach einigen Tagen fest unter Bildung einer spröden, sehr harten Masse. Um die Sauerstoffabsorption bei der Analyse zu vermeiden, wurde eine Anzahl für die Verbrennung geeigneter, tarierter Glaskügelchen aufrechtstehend vor Beginn des Versuches in den Elektrisator eingebracht. Wird dann der Strom eingeschaltet, so stehen sie in dem sich am Boden ansammelnden Öle. Man beendet nun den Versuch, verbindet die als Manometer dienende Waschflasche mit einer Saugpumpe, unterbricht die Zufuhr des Acetylens und evakuiert. Nach Abquetschen des zur Pumpe führenden Schlauches läßt man darauf den Druck sich langsam ausgleichen, indem die Verbindung mit der Acetylenleitung wieder hergestellt wird. Das Öl steigt in die Glaskügelchen, die herausgenommen und rasch zugeschmolzen werden. Die Analysen stammen von verschiedenen Darstellungen.

I. 0,1673 g gaben 0,5454 CO_2 und 0,1115 H_2O.
II. 0,1837 g „ 0,6214 CO_2 „ 0,1248 H_2O.
III. 0,1303 g „ 0,4595 CO_2 „ 0,0894 H_2O.
IV. 0,1679 g „ 0,5671 CO_2 „ 0,1129 H_2O.

	Ber. für	Gef.			
	C_2H_2	I	II	III	IV
C	92,31	92,22	92,27	92,04	92,12
H	7,69	7,74	7,6	7,68	7,53

Wenn die Zersetzungsgase durch schnelles Einleiten aus dem Elektrisator entfernt werden, entsteht nach Angabe von Losanitsch ein wasserstoffärmeres Produkt. Bei meinen Versuchen ließ sich diese Beobachtung nicht bestätigen. Bei Anwendung eines sehr schnellen Gasstromes bildete sich ein im Äußeren gleichartiges Öl, das auch analoge Analysen lieferte.

Digitized by Google

V. 0,1205 g gaben 0,4081 CO_2 und 0,0816 H_2O.

	Ber. für C_2H_2	Gef.
C	92,31	92,37
H	7,69	7,58

Die Molekulargewichtsbestimmung mußte mit den gleichen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden. Es wurden größere Glaskugeln in den Elektrisator gebracht und auf die beschriebene Weise gefüllt. Die gute Löslichkeit des Öles in Benzol wurde zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in diesem Lösungsmittel benutzt.

Versuche mit frisch hergestellter Substanz:

I. 0,6195 g in 17,8215 g Benzol (rein) ergaben eine Depression von 0,761° (im Mittel). Daraus ber. Mol.-Gew. 228.

II. 0,5275 g in 17,38 g Benzol, 0,671° Depression. Mol.-Gew. 226.

Die gleiche Substanz nach 4 Stunden:

I. 0,6890 g in 16,08 g Benzol, 0,861° Depression (im Mittel). Mol.-Gew. 249.

II. 0,4376 g in 17,46 g Benzol, 0,509° Depression (im Mittel). Mol.-Gew. 246.

Die gleiche Substanz nach 12 Stunden:

0,2632 g Substanz in 16,94 g Benzol, 0,295° Depression. Mol.-Gew. 263.

Das Öl eines anderen Versuches nach der gleichen Zeit:

I. 0,4948 g in 15,42 g Benzol, 0,602° Depression. Mol.-Gew. 266,5.

II. 0,325 g in 17,03 g Benzol, 0,364° Depression. Mol.-Gew. 262.

Nach 48 Stunden war bei beiden Präparaten die Molekulargewichtsbestimmung unmöglich geworden, da der größte Teil sich infolge des Auftretens des festen Produktes in Benzol nicht mehr löste.

Das Öl zersetzt sich oberhalb 100° stürmisch unter Verkohlung und Entwicklung übelriechender Zersetzungsprodukte. Wenn man bei 10 mm Druck im Wasserbad vorsichtig erhitzte, ging bei Anwendung von 25 g eine kleine Menge, knapp $^1/_2$ g, bei 70° in Form eines gelblich gefärbten Öles über. Dieses ließ sich auch bei gewöhnlichem Druck destillieren, ohne einheitlichen Siedepunkt oberhalb 150°. Von dem ursprünglichen Öl blieb der größte Teil als elastische, gummiartige Masse zurück,

Digitized by Google

die oberhalb 100° sich plötzlich zersetzte und erst nach einigen Wochen ihre Elastizität verlor.

Das feste Polymerisationsprodukt.

Das flüssige Produkt verwandelt sich, wie schon erwähnt, sehr leicht durch Polymerisation in die feste Substanz. Eine ätherische Lösung hat schon nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur eine geringe Menge desselben, an den Wänden des Gefäßes haftend, ausgeschieden. Schneller geht die Polymerisation beim Erwärmen vor sich. Es wurden daher im Einschlußrohr ätherische Lösungen in einem Wasserbad von etwa 60° unter Schütteln erwärmt, dann filtriert und mit Äther ausgewaschen. Die so hergestellte Substanz ist ein hellgelbes, sehr feines, geruchloses Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln. Sie verpufft oberhalb 100° unter Verkohlung und zieht begierig den Sauerstoff der Luft an, ohne dabei ihr Aussehen und ihre chemischen Eigenschaften zu verändern.

In früheren Arbeiten wurde schon darauf hingewiesen, daß Kieselsäure, durch Elektrolyse des Glases entstanden, den Produkten der dunklen elektrischen Entladung oft beigemengt ist. In 30 g des polymerisierten Acetylens ließen sich 0,02 g SiO_2 feststellen. Diese geringe Menge kann bei der Analyse der Acetylenkörper außer acht gelassen werden.

Zum Nachweis, daß die Polymerisationsprodukte des Acetylens an sich keine *Wirkung auf die photographische Platte* ausüben, wurde eine photographische Platte von möglichst großer Lichtempfindlichkeit in der Dunkelkammer unter einer Glasglocke, die von einem Strom sauerstoffreien Stickstoffs passiert wurde, mit frisch hergestellter fester Substanz 12 Stunden zusammengebracht. Nach dem Entwickeln der Platte zeigte sich auch nicht die Spur einer Einwirkung. Die Vereinigung mit Sauerstoff ist also für die photographische Wirkung Vorbedingung.

Digitized by Google

Um der Möglichkeit, daß bei der rapiden Sauerstoffbindung eine unsichtbare Strahlung eintritt, Rechnung zu tragen, wurde folgender Versuch angestellt:

Ein Glasrohr wurde an einer Stelle möglichst dünn aufgeblasen und auf einer Seite abgeflacht. In die erweiterte Stelle wurde frisch hergestelltes festes Produkt eingefüllt und 6 Stunden ein langsamer Strom von ozonisiertem Sauerstoff durchgeleitet, während eine photographische Platte, eingehüllt in schwarzes Papier, an der sehr dünnen Stelle des Glases untergelegt wurde.

Fig. 3.

Der Versuch zeigte, daß die Wirkung durch die Glaswand nicht eintrat.

Weitere Versuche ergaben, daß auch bei Anwendung von Glimmer- und Quarzplatten von 0,1 mm Durchmesser, sowie von Aluminiumfolie, 0,01 mm dick und lochfrei, eine Wirkung auf die photographische Platte nicht möglich war.

Losanitsch hat in dem Sauerstoff, der mit den Polymerisationsprodukten in Berührung war, Ozon nachgewiesen. Daß dieses, oder bei Gegenwart von geringer Feuchtigkeit entstehendes Wasserstoffsuperoxyd, an der photographischen Wirkung schuld war, haben eine Reihe von Versuchen, die gleichzeitig mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung angestellt wurden, erwiesen. Diese Versuche wurden der einfacheren Arbeitsweise halber gleichfalls mit dem festen Polymerisationsprodukt ausgeführt. Es wurde angewandt in Form des feinen Pulvers, das beim Erhitzen der Lösungen des flüssigen Polymeren entsteht. Um die Wirkung deutlich zu erkennen, wurde die Platte auf der Schichtseite mit einem Kupferblech bedeckt, in das ein Kreuz eingeschnitten war. Da die Reaktion mit Leichtigkeit durch Papier geht, wurden Platte und Kupferblech in schwarzes Papier gut ein-

Digitized by Google

gehüllt, so daß der Einfluß des Tageslichtes ausgeschaltet ist. Die feste Substanz wurde gegenüber der Schichtseite auf dem Papier locker aufgehäuft und zwar stets $^1/_2$ g derselben, um einen Vergleich der Stärke der Einwirkung zu ermöglichen. Die Versuchsdauer betrug in allen Fällen 12 Stunden.

Frisch hergestellte Substanz wirkt bei diesen Bedingungen kräftig ein. Nach dem Entwickeln der Platte ist die Stelle, die durch den Ausschnitt in dem Kupferblech einer Einwirkung zugänglich war, kräftig geschwärzt. Die Abbildung des Kreuzes ist ziemlich scharf umgrenzt (Fig. 4). Nachdem das gleiche Präparat 3 Tage der Luft

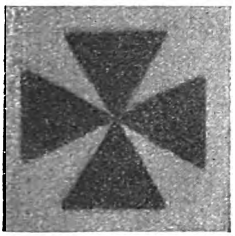


Fig. 4.

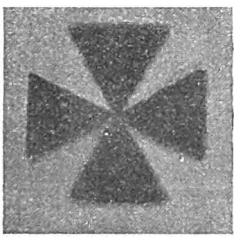


Fig. 5.

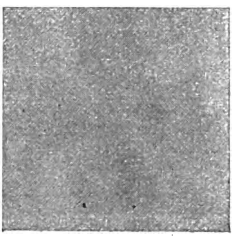


Fig. 6.

ausgesetzt war, hat die Einwirkung etwas nachgelassen (Fig. 5). Nach 3 Wochen zeigte sich noch schwache

Fig. 7.
0,001 %

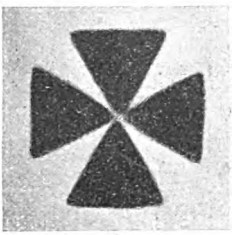


Fig. 8.
0,01 %

Fig. 9.
5 %

Schwärzung (Fig. 6). Nach 6 Wochen ist die Sauerstoffaufnahme beendet und die Wirkung auf die photographische Platte tritt nicht mehr ein.

Digitized by Google

Um die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds damit zu vergleichen, wurden je 10 ccm von Lösungen verschiedener Konzentration in einer kleinen Schale mit Platte und Kupferblech in gleicher Anordnung überdeckt. Der Abstand von der Oberfläche der Flüssigkeit bis zur Platte betrug 1 cm, die Versuchsdauer stets 12 Stunden.

Die Wirkung der 0,01prozentigen Lösung (Fig 8) entspricht ungefähr derjenigen der frisch hergestellten festen Substanz.

Der von Padoa[1]) angestellte Versuch, das verdampfte Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören und somit die Einwirkung auf die Platte unmöglich zu machen, wurde in analoger Weise mit dem festen Polymerisationsprodukt ausgeführt. Eine lockere Schicht von Platinschwarz wurde zwischen Platte und fester Substanz eingeschaltet. Es trat keinerlei Zersetzung des Bromsilbers ein, womit der letzte Beweis für die vollkommene Analogie der Erscheinungen erbracht ist.

Das flüssige Polymerisationsprodukt zeigt die gleichen Erscheinungen. Es wurde, frisch hergestellt, in einer Glasschale mit der photographischen Platte überdeckt. Die anfangs starke Wirkung verschwindet jedoch schon nach einigen Tagen, da sich die Oberfläche mit einer für den Luftsauerstoff undurchdringlichen festen Schicht bedeckt.

Verhalten der Polymerisationsprodukte gegen Brom.

Bei Behandlung mit Brom verhalten sich die beiden Polymerisationsprodukte des Acetylens sehr verschieden. Das feste wird von konz. Lösungen unter Entwicklung reichlicher Mengen Bromwasserstoff verkohlt, von verdünnten unter gewöhnlichen Umständen nicht angegriffen. Dagegen addiert das Öl begierig Brom unter beträchtlicher Erwärmung. Am besten werden Lösungen des Öles und von Brom in Tetrachlorkohlenstoff zur Ein-

[1]) Zentralbl. **1905**, II, 600.

Digitized by Google

wirkung gebracht, während ein lebhafter Strom sauerstoffreien Stickstoffs das Zutreten der Luft verhindert. Um vollständige Bromierung zu ermöglichen, wurde mit einem Überschuß von Brom gearbeitet. Die Reaktion tritt sofort ein, während sich ein flockiger, hellgelber Niederschlag ausscheidet. Wird Chloroform angewandt, so entsteht eine rotbraune Lösung, die nach Einengen und Versetzen mit Alkohol die bromierte Substanz in gleicher Weise ausfallen läßt. Sie läßt sich gut filtrieren und wird mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen, krystallisiert jedoch nicht, sondern stellt ein hellgelbes, sehr feines Pulver dar. Sie ist löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, noch schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Verkohlung und Entwicklung von Bromwasserstoff. Die so hergestellten Präparate sind nicht unbegrenzt haltbar. Nach einigen Wochen haben sie ihre Löslichkeit verloren, ein Beweis für eingetretene Zersetzung.

0,1985 g gaben 0,1757 CO_2 und 0,0333 H_2O.
0,1981 g „ 0,3429 AgBr.
Gef.: C 24,15, H 1,88, Br 73,67.

Die Analyse stimmt auf 100 und hat Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1, die empirische Formel wäre ungefähr $C_2H_2.Br$.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ausgeführt.

0,6236 g Substanz in 14,68 g Benzol gaben eine Depression von 0,071° (im Mittel). Mol.-Gew. 2992.

Danach hätte das bromierte Produkt, eine einheitliche Zusammensetzung vorausgesetzt, ein Molekül von etwa 56 Kohlenstoffatomen.

Silbersalz.

Zur Herstellung des Silbersalzes wurde anfangs die ätherische Lösung des Öles mit alkoholischer Silbernitrat-

Digitized by Google

lösung versetzt. Es liegt dabei die Möglichkeit vor, daß durch den Zusatz des Äthers Silbernitrat flockig ausgeschieden wird. Das ausfallende Silbersalz ließ sich in diesem Falle schlecht filtrieren. Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff haben sich auch hier als geeigneter erwiesen. Nachdem im Elektrisator eine genügende Menge des Öles gebildet war, wurde Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt. Aus der entstehenden Lösung wird durch Zugabe einer Auflösung von Silbernitrat in 98 Proz. Alkohol im Überschuß das Silbersalz als hellgelbes Pulver gefällt. Nach Filtrieren und Auswaschen mit Alkohol und Wasser wurde sorgfältig getrocknet. Das Salz ist unlöslich und verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Hinterlassung poröser Kohle. Wie die von Krafft hergestellten Silbersalze, so enthält es auch addiertes $AgNO_3$.

0,2054 g gaben 0,2063 CO_2 und 0,0416 H_2O.
0,2015 g „ 0,1294 AgCl.
0,1511 g „ 4,8 ccm Stickgas bei 17° und 764 mm Druck.
Gef.: C 27,39, H 2,27, N 3,72, Ag 48,34.

Reduktionsversuche.

Die Versuche, das Öl zu reduzieren, schlugen bisher sämtlich fehl. Nach Beendigung derselben zeigte es sich, daß unter Polymerisation das feste Produkt entstanden war, das von keinerlei Reduktionsmitteln angegriffen wird.

Oxydationsversuche.

Zur Oxydation *mit Salpetersäure* wurden 6 g der feinpulverigen festen Substanz mit 100 ccm 47prozentiger Säure am Rückflußkühler 24 Stunden erhitzt. Unter Entwicklung großer Mengen von Kohlensäure entsteht eine rotbraune Lösung, die der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Nach Ausäthern des Destillates und Verjagen des Äthers hinterblieben 0,8 g Benzoesäure, die nach Umkrystallisieren den Schmelzp. 121° zeigte.

0,0908 g gaben 0,2286 CO_2 und 0,0412 H_2O.

	Ber. für $C_7H_6O_2$	Gef.
C	68,85	68,66
H	4,92	5,08

Digitized by Google

Die nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Lösung gab beim Eindampfen eine gelbrote Masse, bestehend aus einem Gemenge von Nitroverbindungen, die nicht krystallisieren. Teilweise waren sie in Äther löslich, teilweise unlöslich und stark hygroskopisch.

In genau gleicher Weise wurden 15 g des bei dem Versuch der Destillation unter vermindertem Druck zurückbleibenden kautschukartigen Körpers behandelt. Nach Zugabe von 150 ccm 47prozentiger Salpetersäure mußte öfters gekühlt werden, damit die Reaktion nicht zu stürmisch wurde. Die vollständige Auflösung durch Erhitzen am Rückflußkühler ging weit rascher vor sich als bei dem pulvrigen festen Körper. Die entstandenen Produkte waren jedoch die gleichen.

Die Anwendung stärkerer Salpetersäure ist nicht zu empfehlen, da die Substanz dann leicht verkohlt wird.

Zur Oxydation *mit alkalischem Permanganat* wurden 50 g des im Elektrisator gewonnenen *Öles* in 1 Liter Wasser durch kräftiges Schütteln emulgiert und 100 g festes Ätzkali zugegeben. Dazu wurde unter guter Kühlung eine 10prozentige Permanganatlösung gegeben, solange noch Entfärbung eintrat. Diese Operation muß vorsichtig ausgeführt werden, damit bei plötzlich eintretender Erwärmung nicht die ganze Masse durch explosionsartige Zersetzung aus dem Kolben geschleudert wird. Zum Schluß wird auf dem Wasserbad erhitzt und die Permanganatlösung bis zur bleibenden Violettfärbung zugesetzt. Auf Zusatz von Schwefelsäure (1 : 2) in starkem Überschuß entweicht Kohlensäure in großen Mengen. Mit einer starken Natriumbisulfitlösung läßt sich darauf der ausgeschiedene Braunstein in Lösung bringen. Es hinterblieben 25 g des festen Polymerisationsproduktes, ein Beweis, daß, ehe das Öl vollständig oxydiert wurde, der feste Körper sich bildete, der durch Permanganat noch nicht zur Oxydation gelangt war. Die nach dem Filtrieren zurückbleibende Lösung wurde mit viel Äther extrahiert, der getrocknet und abgedunstet wurde. Der

Digitized by Google

Rückstand bestand aus 5 g einer ölig durchtränkten Krystallmasse. Das Öl verschwand nach längerem Kochen mit 100 ccm Wasser, und die Krystallmasse löste sich bis auf einen geringen Teil auf. Dieser wurde abfiltriert und zeigte sich in Wasser vollkommen unlöslich. Er erwies sich als *Terephthalsäure*, die, ohne zu schmelzen, sublimierte und durch Überführung in das Natriumsalz und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt wurde. Es hinterblieben 0,7 g.

0,0698 g gaben 0,1479 CO_2 und 0,0249 H_2O.

	Ber. für $C_8H_6O_4$	Gef.
C	57,83	57,79
H	3,61	3,99

Die wäßrige Lösung wurde stark eingeengt und in Eiswasser abgekühlt. Der abgeschiedene Krystallbrei ließ sich durch verschiedene Löslichkeit in Chloroform trennen. Der lösliche Teil erwies sich nach dem Abdunsten des Chloroforms als *Benzoesäure*. Nach öfterem Umkrystallisieren und Sublimieren blieben 2 g zurück.

0,1195 g gaben 0,3022 CO_2 und 0,0560 H_2O.

	Ber. für $C_7H_6O_2$	Gef.
C	68,85	68,97
H	4,92	5,24

Der in Chloroform unlösliche Teil wurde gleichfalls sublimiert, wobei ein sehr geringer Rest verkohlte. Das Sublimat krystallisierte aus kochendem Wasser in langen Nadeln, schmolz oberhalb 300° und erwies sich als *Isophthalsäure*.

0,1004 g gaben 0,2131 CO_2 und 0,0345 H_2O.

	Ber. für $C_8H_6O_4$	Gef.
C	57,83	57,88
H	3,61	3,71

Das feinpulverige, *feste Polymerisationsprodukt* setzt der Oxydation *mit alkalischem Permanganat* größeren Widerstand entgegen. 20 g wurden mit Alkohol durchfeuchtet und 500 ccm Wasser zugegeben. Nach Abdestillieren des Alkohols wird die Substanz vom Wasser benetzt. Nachdem 50 g festes Ätzkali zugesetzt worden waren,

Digitized by Google

wurde feingepulvertes festes Kaliumpermanganat nach und nach eingeschüttet und gleichzeitig auf dem Wasserbad erhitzt. Bis zur bleibenden Violettfärbung waren dazu etwa 150 g Permanganat nötig. Nach 24 Stunden wurde die Lösung in gleicher Weise behandelt wie bei dem oben beschriebenen Oxydationsversuch. Nach Auflösung des Braunsteins zeigte sich, daß die feste Substanz ganz verschwunden war. Bei gleicher Arbeitsweise ließen sich die gleichen Oxydationsprodukte isolieren, nämlich Benzoesäure, Iso- und Terephthalsäure.

Benzoesäure:

0,1200 g gaben 0,3025 CO_2 und 0,0551 H_2O.

	Ber. für $C_7H_6O_2$	Gef.
C	68,88	68,75
H	4,92	5,14

Terephthalsäure:

0,0976 g gaben 0,2064 CO_2 und 0,0330 H_2O.

	Ber. für $C_8H_6O_4$	Gef.
C	57,83	57,66
H	3,61	3,77

Isophthalsäure:

0,1185 g gaben 0,2509 CO_2 und 0,0398 H_2O.

	Ber. für $C_8H_6O_4$	Gef.
C	57,83	57,74
H	3,61	3,76

Vorstehende Untersuchungen, die ich später fortzusetzen gedenke, sind im chemischen Institut der Universität in Jena im Jahre 1913 und 14 ausgeführt worden. Ihre Veröffentlichung wurde durch den Krieg verzögert.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese;

von *Fritz Mayer* und *Frank Albert English*.

[Zweite Abhandlung.][1])

[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Universität (Inst. des Phys. Vereins) zu Frankfurt a. M.].

(Eingegangen am 18. November 1917.)

Die Darstellung der unbekannten Äthylphenanthrene würde nach verschiedenen Richtungen hin erwünscht sein. Bekanntlich ist von Pschorr[2]) durch Methylierung des Apomorphins und Aufspaltung des erhaltenen Dimethylapomorphinmethins (I) ein Dimethoxyvinylphenanthren (II) erhalten worden, welches merkwürdigerweise, ebenso wie die Methinbase selbst, bei der Zinkstaubdestillation zwei isomere Äthylphenanthrene nebeneinander liefert. Von beiden hat Pschorr die Konstitution nicht aufklären können und daher den einen Kohlenwasserstoff (Schmelzp. 109—110°) als α-Äthylphenanthren, den anderen (Schmelzp. 172—173°) als β-Äthylphenanthren bezeichnen müssen. Sicher ist, daß beide Produkte von dem bekannten 9-Äthylphenanthren[3]) verschieden sind.

Die Kenntnis der Konstitution des α- und β-Äthylphenanthrens würde aber vielleicht auch eine Wahl treffen

---

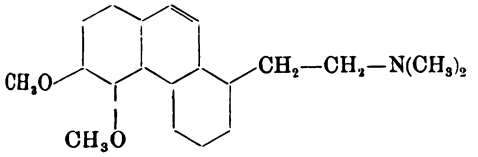
[1]) Erste Abhandlung: Fritz Mayer und Gerhard Balle, diese Annalen **403**, 167ff. (1914). Bezüglich Einzelheiten vgl. die demnächst erscheinende Dissertation von Frank English, Frankfurt a. M. 1917.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3124 (1906).

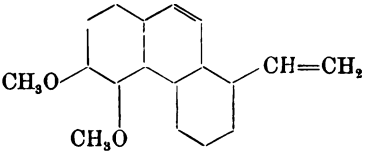
[3]) R. Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3128 (1906); Willgerodt und Albert, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 388 (1911).

Digitized by Google

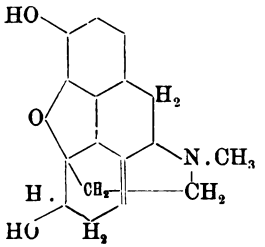
I



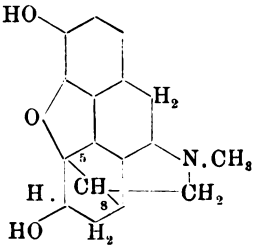
II



III



IV



lassen zwischen den beiden Morphinformeln, welche Knorr (III) und neuerdings Freund[1]) (IV) aufgestellt haben. Im Falle sich nämlich diese beiden Phenanthrene als 5- und 8-Äthylphenanthrene erweisen würden, so wäre wohl der Schluß gerechtfertigt, daß ihre Entstehung nach der Formel IV, je nachdem die Haftstelle 5 oder 8 des zentralen Kohlenstoffatoms erhalten bliebe, möglich ist, aus der Formel III dagegen schwer erklärlich scheint.

Andererseits haben Mayer und Balle[2]) bei dem Versuch einer Synthese der 4- und 2-Methylphenanthrene gezeigt, daß hier die Pschorrsche Synthese nur die Darstellung der entsprechenden Carbonsäuren gestattet. Die Versuche zur Abspaltung der Carboxylgruppe dagegen waren entweder ergebnislos oder führten zu lactonartigen Verbindungen, deren Konstitution Störmer und Prigge[3]) als Methylphenylcumarine, entstanden unter merkwürdigem Ringaufbruch und -schluß, aufgeklärt haben. Aus diesen Gründen haben wir die Gewinnung der Äthylphenanthrene im Wege der Pschorr'schen Synthese versucht.

Als erstes Ziel war die Gewinnung von 8-Äthyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 1292 (1916).

[2]) Diese Annalen **403**, 167 (1914).

[3]) Diese Annalen **409**, 25 (1915).

Digitized by Google

phenanthren oder Abkömmlingen ins Auge gefaßt. Keiner der brauchbaren Ausgangskörper, weder der o-Äthylbenzaldehyd noch die o-Äthylphenylessigsäure ist bekannt. Da der einzige, bei der Durchsicht der Literatur in Betracht kommende, leicht zu gewinnende Ausgangsstoff die Acetophenon-o-carbonsäure ist, so war zu versuchen, aus ihr Aldehyd oder Äthylphenylessigsäure oder beide darzustellen. Die Acetophenon-o-carbonsäure läßt sich nämlich nach einem Verfahren von Georg Giebe[1]) unter Benutzung Gabriel'scher Arbeiten aus Phthalsäureanhydrid gewinnen. Von der Acetophenon-o-carbonsäure führt ein Weg zur o-Äthylbenzoesäure[1]) über das Methylphthalid. Diese Reduktion nach der Methode von Clemmensen[2]) auszuführen, gelingt leider nicht. Auch der Plan, von der Acetophenon-o-carbonsäure durch elektrolytische Reduktion im Bleibecher nach Mettler[3]) unmittelbar zum o-Äthylbenzylalkohol zu gelangen, schlug fehl. Daher ließ sich die Reduktion mit Jodwasserstoff, wie Giebe arbeitete, nicht umgehen.

Von der o-Äthylbenzoesäure aus konnten wir einerseits o-Äthylphenylessigsäure über den o-Äthylbenzylalkohol, das o-Äthylbenzylbromid und das o-Äthylbenzylcyanid erhalten, andererseits den o-Äthylbenzaldehyd nach verschiedenen der bekannten Aldehyddarstellungsverfahren: Für die Darstellung von Benzaldehyd aus Benzoesäure hat Mettler[4]) ein elektrolytisches Verfahren ausgearbeitet. Bei Anwesenheit von Borsäure gelang es ihm nämlich, die Reduktion beim Aldehyd festzuhalten. Der gebildete Benzaldehyd wurde durch Aufnahme in Benzol sofort der weiteren Reduktion entzogen. Es ergab sich, daß für die o-Äthylbenzoesäure das Verfahren nicht anwendbar ist; sie wird überhaupt nicht angegriffen.

Das Piriasche Verfahren, die trockne Destillation

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2533 (1896).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1745 (1905).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4150 (1908).

Digitized by Google

des Calciumsalzes der o-Äthylbenzoesäure lieferte den o-Äthylbenzaldehyd in einer Ausbeute von 25 Proz. Versucht man die Darstellung des Aldehyds über den zugehörigen Alkohol, den oben erwähnten o-Äthylbenzylalkohol. durch Oxydation mit Chromsäure, so erhält man den Aldehyd in einer Ausbeute von 70 Proz.

Endlich haben wir den Aldehyd gewonnen nach M. Sommelet[1]) durch Kochen einer Lösung von o-Äthylbenzylbromid in verdünnt alkoholischer Lösung mit Hexamethylentetramin in einer Ausbeute von 33,6 Proz.

Bei dieser Gelegenheit haben wir nun den Einfluß negativer Substituenten im Benzolkern auf diese Reaktion geprüft. Beim Kochen einer verdünnt alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzylchlorid und Hexamethylentetramin entsteht ein Gemisch von Körpern, aus dem wir leicht eine Substanz vom Schmelzp. 112° gewinnen konnten, deren Analyse auf die Formel $NO_2—C_6H_4—CH_2—N=CH_2$ stimmte. Die Vermutung, daß das Molekül ein Vielfaches hiervon sei, wurde durch die Molekulargewichtsbestimmung gerechtfertigt, die den 3fachen Wert ergab. In Analogie zu dem von Duden und Scharff[2]) aus Benzoylchlorid und Hexamethylentetramin in alkolischer Lösung erhaltenen Körper $C_{24}H_{21}O_3N_3$ von der Konstitution V schreiben wir unserer Verbindung die Konstitution VI, nämlich eines Tri-o-nitrobenzyltrimethylentriamins zu, eine Annahme, welche durch die Verseifbarkeit des Körpers zu o-Nitrobenzylaminchlorhydrat und Formaldehyd sichergestellt wird.

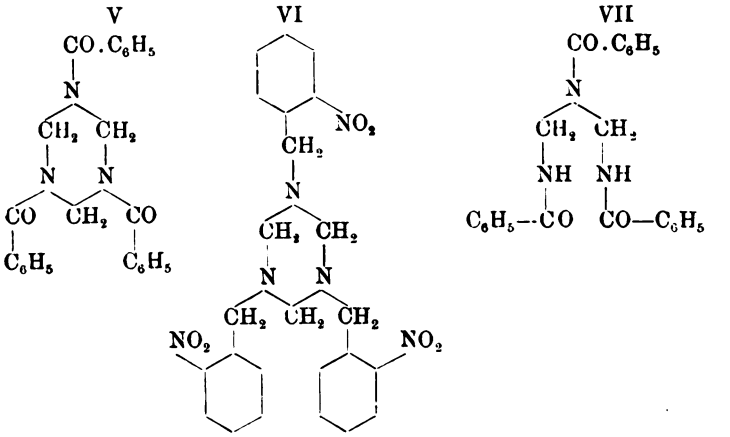
Es gelang uns auch, in ganz geringer Menge einen zweiten Körper (Schmelzp. 153,5°) aus obigem Reaktionsgemisch zu gewinnen, dessen Analyse auf die Formel $C_{23}H_{15}O_7N_5$ stimmt. Duden und Scharff konnten nun

[1]) Compt. rend. 157, 852 (1913). Siehe auch D. R. P. Nr. 268786 der Fabriques de Produits de Chimie Organique de Laire in Issy, Seine, Frankreich, vom 15. Dezember 1913. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation XI, 197.

[2]) Diese Annalen 288, 226 (1895).

Digitized by Google

bei der Einwirkung von Hexamethylentetramin auf Benzoylchlorid ebenfalls einen zweiten Körper $C_{23}H_{21}O_3N_3$ (VII) erhalten; war die Reaktion in gleicher Weise ver-



laufen, so hätte aber unserem Körper die Formel $C_{23}H_{24}O_3N_6$ entsprechen müssen. Dagegen würde eine Kondensation von 3 Molekülen primär gebildeten o-Nitrobenzaldehyds $C_7H_5O_3N$ mit zwei $-CH_2N$-Resten des Hexamethylentetramis unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu der durch die Analyse für unseren Körper gefundenen Formel führen.

Beim Kochen von p-Nitrobenzylchlorid und Hexamethylentetramin in Chloroform entsteht eine nicht näher untersuchte Verbindung (Anlagerungsprodukt) vom Schmelzp. 161°, welche durch Kochen mit 60prozentigem Alkohol in eine neue Verbindung übergeht, der gemäß ihrer Analyse und ihrem Verhalten beim Kochen mit Salzsäure die dem o-Körper entsprechende Konstitution zuzuschreiben ist.

Dieses eigentümliche Verhalten scheint nur den Nitrobenzylchloriden eigen zu sein, denn o- und p-Chlorbenzylchlorid geben beide nach der Sommeletschen Reaktion den entsprechenden substituierten Aldehyd.

Die o-Äthylphenylessigsäure wurde nun mit o-Nitro-

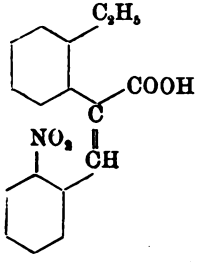
Digitized by Google

benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Chlorzink 5 Stunden auf 120° erhitzt. Es wurde nur der Ausgangskörper und etwas o-Nitrozimtsäure gewonnen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150° lieferte nur Erhöhung der Ausbeute an Zimtsäure. Eine Kondensation von o-Äthylphenylessigsäureäthylester mit o-Nitrobenzaldehyd und etwas Piperidin nach Borsche[1]) führte zu keinem Ergebnis.

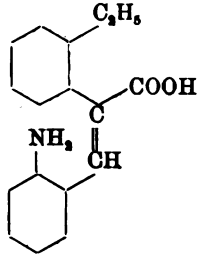
Dagegen führte die Kondensation der Äthylphenylessigsäure mit o-Nitrobenzaldehyd *bei Wasserbadtemperatur*, wenn man *2 Taye* im verschlossenen Rohr erhitzt, zur *α*-(o-Äthylphenyl)-*β*-(o-nitrophenyl)-acrylsäure VIII. Diese ließ sich zur *α*-(o-Äthylphenyl)-*β*-(o-aminophenyl)-acrylsäure reduzieren (IX). Die Diazotierung und Kuppelung durch Schütteln mit Kupferpulver zwecks Ringschluß gab nur schmierige, nicht krystallisierende Produkte. Der Versuch der Kuppelung durch Erhitzen des gebildeten Diazosalzes führte ausschließlich zur *α*-(o-Äthylphenyl)-*β*-(o-oxyphenyl)-acrylsäure (IXa).

Nun wurde der o-Äthylbenzaldehyd mit o-nitrophenylessigsaurem Natrium kondensiert. In ganz geringer Ausbeute ließ sich ein Körper $C_9H_9O_3N$ (Schmelzp. 183,5°) gewinnen, für den wir keine Konstitutionsformel aufstellen konnten. Somit war nach beiden Darstellungsweisen die Darstellung des 8-Äthylphenanthrens gescheitert.

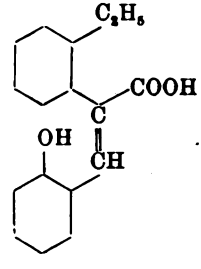
VIII



IX



IXa



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3596 (1909).

Digitized by Google

Als bequemster Ausgangsstoff zu einer Synthese in der m-Reihe, die zum 5- bzw. 7-Äthylphenanthren führen könnte, kommt das Acetophenon selbst in Betracht. Von ihm führte zu der m-Äthylphenylessigsäure eine lange Reihe von Reaktionen, welche nur in den letzten Stufen denen in der o-Reihe entsprechen. Beim Nitrieren des Acetophenons entsteht das m-Nitroacetophenon[1]), das durch Reduktion in m-Aminoacetophenon übergeführt werden kann. Dieses lieferte nach Sandmeyer das Nitril der Acetophenon-m-carbonsäure, welches beim Verseifen die Säure selbst ergab.

Unsere Absicht, die Acetophenon-m-carbonsäure nun nach Gabriel und Giebe mit Jodwasserstoffsäure zu reduzieren, erwies sich jedoch als nicht durchführbar. Es muß dies daran liegen, daß die Bildung eines leicht reduzierbaren Lactons, wie sie in der o-Reihe statthatte (Methylphthalid) hier unmöglich war. Auch die Clemmensensche Methode versagte hier, ebenso wie oben geschildert. Auch ein weiterer Versuch, das m-Amidoacetophenon nach Clemmensen zu reduzieren, scheiterte, so daß auf diesem Wege nicht weiter zu kommen war. Dagegen konnte nach einer Methode von Wolff[2]) und von Staudinger und Kupfer[3]) das m-Amidoacetophenon in sein Hydrazon, und dieses durch Abspaltung von Stickstoff in das m-Äthylanilin übergeführt werden.

Nun war der Weg der gleiche wie in der o-Reihe; er führte über das Nitril der m-Äthylbenzoesäure, diese selbst, den m-Äthylbenzylalkohol, das m-Äthylbenzylbromid und das m-Äthylbenzylcyanid, durch dessen Verseifung die m-Äthylphenylessigsäure gewonnen wurde.

Auch der m-Äthylbenzaldehyd wurde durch Oxydation des m-Äthylbenzylalkohols dargestellt, doch verzichteten wir der geringen Aussichten halber auf Kondensationsversuche mit ihm.

---

[1]) Rupe, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3522 (1901).

[2]) Diese Annalen **394**, 86 (1912).

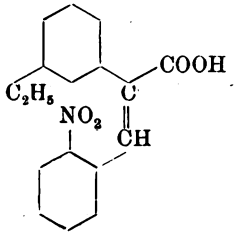
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2197 (1911).

Digitized by Google

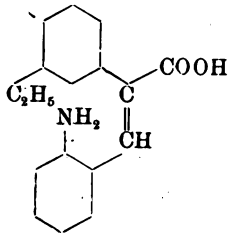
Das Kaliumsalz der m-Äthylphenylessigsäure dagegen wurde nun mit o-Nitrobenzaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Chlorzink kondensiert, wobei die α-(m-Äthylphenyl)-β-(o-nitrophenyl)-acrylsäure entstand (X).

Bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak erhielten wir die α-(m-Äthylphenyl)-β-(aminophenyl)-acrylsäure XI, welche diazotiert und mit Kupferpulver ge-

X

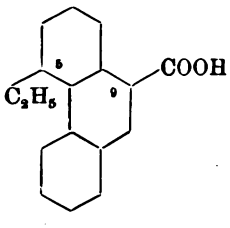


XI

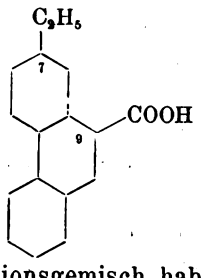


schüttelt wurde. Es ergaben sich nun die Möglichkeiten, daß 1. durch Ringschluß in o-Stellung zum Äthyl die 5-Äthylphenanthren-9-carbonsäure (XII) entsteht; daß 2. durch Ringschluß in p-Stellung zum Äthyl die 7-Äthylphenanthren-9-carbonsäure (XIII) gewonnen wird, und daß 3. durch Phenolspaltung der Diazolösung die α-(m-Äthylphenyl)-β-(o-oxyphenyl)-acrylsäure sich bildet (XIV).

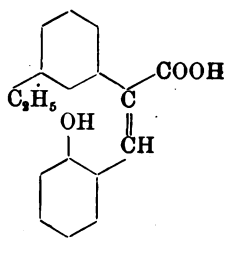
XII



XIII



XIV



Aus dem Reaktionsgemisch haben wir die Oxysäure (XIV) (Schmelzp. 199—203°) und eine Äthylphenanthrencarbonsäure (Schmelzp. 147—149°) gewinnen können.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Pschorr[1]) und von Mayer und Balle[2]), „daß in den

[1]) Diese Annalen **391**, 44 (1912).

[2]) Diese Annalen **403**, 176 (1914).

Digitized by Google

Fällen, wo Nitrogruppe und Aldehydgruppe an demselben Benzolring hafteten, für den Ringschluß die o-Stellung bevorzugt wird", war ihr wahrscheinlich die Formel XII einer 5-Äthylphenanthren-9-carbonsäure zuzuschreiben.

Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß trotz sorgfältiger Krystallisation unter Wechsel des Lösungsmittels die Säure vom Schmelzpunkt 147—149° noch ein Gemenge von Phenanthrencarbonsäuren darstellen kann. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht nämlich neben einer nicht faßbaren Substanz von Phenanthrenchinoncharakter ein sodalöslicher Körper, dessen Analysenwerte auf eine Äthylphenanthrencarbonsäure stimmen (Schmelzp. 189°).

Es besteht daher die Möglichkeit, diese Umsetzung so zu erklären, daß die Äthylphenanthrencarbonsäure vom Schmelzp. 147—149° ein Gemisch zweier Äthylphenanthrencarbonsäuren darstellt, von welchen eine bei der Oxydation in nicht faßbares Äthylphenanthrenchinon übergeht, während die andere als reine Äthylphenanthrencarbonsäure vom Schmelzp. 189° zurückbleibt.

Wir versuchten nun, die Äthylphenanthrencarbonsäure durch Destillieren in Äthylphenanthren überzuführen. Dabei zeigte sich das Ergebnis, daß sowohl bei gewöhnlichem, als auch bei vermindertem Druck die Äthylphenanthren-9-carbonsäure bei der Destillation kein Äthylphenanthren liefert, sondern — bis auf geringe Mengen vollkommen zersetzten Materials — unverändert bleibt.

Dieses Ergebnis deckt sich vollständig mit den Angaben Mayer und Balles, wonach 5- oder 7-Alkylphenanthren-9-carbonsäuren unzersetzt bleiben.

Daraus erhellt die Unmöglichkeit, die 5- oder 7-Alkylphenanthrene nach der üblichen Pschorrschen Synthese herzustellen.

Der letzte Weg, durch Abbau der Carboxylgruppe einer 5- oder 7-Alkylphenanthrencarbonsäure über die

Digitized by Google

Säureazide nach Curtius, ist bei den schlechten Ausbeuten nicht in Betracht zu ziehen.

Eine Synthese der gewünschten Äthylphenanthrene erscheint daher mit den bis heute bekannten Methoden unausführbar.

Beschreibung der Versuche.

I. Kondensationsversuche mit o-Äthylphenylessigsäure und o-Äthylbenzaldehyd.

Zur Gewinnung der Phthalylessigsäure wurde das Verfahren von G. Gabriel und A. Neumann[1]) verwandt. Aus je 300 g Phthalsäureanhydrid wurden 135 g Phthalylessigsäure (35,5 Proz. der Theorie) erhalten. Die Acetophenon-o-carbonsäure wurde nach der Vorschrift von G. Giebe[2]) gewonnen und in festem Zustande dargestellt. Aus 570 g Phthalylessigsäure wurden 415 g (84 Proz. der Theorie) Acetophenon-o-carbonsäure erhalten. Ein Reduktionsversuch der letzteren nach Clemmensen[3]) ergab neben etwas Methylphthalid einen festen sodaunlöslichen Körper vom Schmelzp. 245° und einen zweiten ebenfalls sodaunlöslichen vom Schmelzp. 192°, welche in geringer Menge entstanden und ununtersucht blieben.

Die Reduktion der Acetophenon-o-carbonsäure nach Giebe[2]) mit Natriumamalgam lieferte Methylphthalid (Ausbeute 85 Proz. d. Th.). Die Reduktion des letzteren zu o-Äthylbenzoesäure geschah ebenfalls nach Giebe (Ausbeute 80 Proz. d. Th.).

1-Äthyl-2-oxymethylbenzol (Äthylbenzylalkohol), $C_6H_4(C_2H_5)^1(CH_2OH)^2$.

Die Reduktion der o-Äthylbenzoesäure zu Äthylbenzylalkohol wurde durch Elektrolyse in schwefelsaurer

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 952 (1893).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2533 (1896).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913).

Digitized by Google

Lösung an Bleielektroden vorgenommen. Auf Grundlage der Angaben von Tafel[1]) und Mettler[2]) wurden Zelle und Elektroden vorgereinigt.

Die Kathode, ein Bleibecher (300 qcm innere Mantelfläche), stand in einem Kühlgefäß; die Anode hatte innere Wasserkühlung. Eine Lösung von 64 ccm konz. Schwefelsäure in 86 ccm Wasser und weiter 104 ccm 95prozentigem Alkohol wurde mit einer warmen Lösung von 37,5 g o-Äthylbenzoesäure ($^1/_4$ Mol) in 52,5 ccm 95prozentigem Alkohol gemischt. Die Flüssigkeit muß bei 50° vollkommen klar sein. Sie wurde in den Kathodenraum gegossen, der Anodenraum mit 33prozentiger Schwefelsäure gefüllt, die Stromstärke auf 28 Ampere eingestellt, die Temperatur der Lösung durch das Kühlwasser auf 50—60° gehalten. 15 Minuten nach Beginn der Elektrolyse und daraufhin alle zwei Stunden wurden einige Tropfen verdünnter Bleiacetatlösung zugegeben. Etwa alle zwei Stunden wurde der Verdampfungsverlust im Kathodenraum durch Alkohol, der Verlust durch Spritzen im Anodenraum durch 30prozentige Schwefelsäure ersetzt. Nach 6 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen, die Kathodenflüssigkeit in einem Scheidetrichter auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt und 3 mal mit je 200 ccm Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde dann mit 150 ccm 4prozentigem Ammoniak durchgeschüttelt. Aus dem Ammoniak ließ sich 1,5 g unreduzierte Äthylbenzoesäure zurückgewinnen. Die ätherische Lösung des Alkohols wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Äthylbenzylalkohol destilliert. Ausbeute: 22,8 g Äthylbenzylalkohol = 70 Proz. der Theorie.

Er ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem aromatischem Geruch und vom Siedep. 229° (Thermometer bis 200° in Dampf).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2209 (1900).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1745 (1905); **39**, 2933 (1906).

Digitized by Google

0,1331 g gaben 0,3867 CO_2 und 0,1015 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O$ (136,1)	Gef.
C	79,36	79,42
H	8,89	8,53

1-Äthyl-2-brommethylbenzol (Äthylbenzylbromid), $C_6H_4(C_2H_5)^1(CH_2Br)^2$.

68,5 g Äthylbenzylalkohol ($^1/_2$ Mol) wurden mit 120 ccm kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure in einer 500 ccm fassenden Ente $1^1/_2$ Stunden im Schüttelapparat geschüttelt. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Bromwasserstoffgas nochmals gesättigt und dann über Nacht im Schüttelapparat wiederum geschüttelt. Die Säure wurde nun abgelassen, das Bromid mit 3prozentiger Natronlauge, sodann mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen (die Zugabe von Kochsalz verhindert eine Emulsionsbildung), und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert.

Das Äthylbenzylbromid ist eine schwach blaugrün gefärbte Flüssigkeit, die die Schleimhäute aufs heftigste angreift. Sie siedet bei 225° (Thermometer bis 50° im Dampf) unter 751 mm Druck. Nach längerer Zeit erstarrte die Substanz zu weißen Krystallen vom Schmelzp. 34°.

0,1838 g gaben 0,1720 AgBr.

	Ber. für $C_9H_{11}Br$ (199,01)	Gef.
Br	40,16	39,83

Nitril der o-Äthylphenylessigsäure, $C_6H_4(C_2H_5)^1(CH_2CN)^2$.

Die Überführung des o-Äthylbenzylbromids in das entsprechende Cyanid geschah nach einer Vorschrift von Mayer und Balle[1]) für das m-Xylylcyanid. Zu einer Lösung von 18,8 g Natriumcyanid ($^3/_8$ Mol) in 280 ccm 80prozentigem Alkohol wurde bei Wasserbadtemperatur unter Rückflußkühlung eine Lösung von 50 g o-Äthylbenzylbromid ($^1/_4$ Mol) in 50 g 96prozentigem Alkohol in Anteilen von 15 ccm alle 10 Minuten eingetragen, dann

[1]) Diese Annalen **403**, 167 (1914).

Digitized by Google

5,5 ccm Wasser zugefügt, noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Diese Flüssigkeit wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert, und das hinterbleibende Öl destilliert. Zwischen 250—270° gingen 31,2 g o-Äthylbenzylcyanid über, Ausbeute 86 Proz. der Theorie.

Das o-Äthylbenzylcyanid ist ein farbloses, schwach nach Blausäure riechendes Öl, das bei 257—258° siedet, bei einem Druck von 752 mm.

0,2342 g gaben 0,7127 CO_2 und 0,1565 H_2O.
0,1900 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 19° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N$ (145,09)	Gef.
C	82,70	82,99
H	7,64	7,47
N	9,65	9,25

o-Äthylphenylessigsäure, $C_6H_4(C_2H_5)^1(CH_2COOH)^2$.

Zur Verseifung des o-Äthylbenzylcyanids wurden die Angaben von Mayer und Balle[1]) benutzt. Zu dem auf 40—50° erwärmten Gemisch von 29 g Äthylbenzylcyanid ($^1/_5$ Mol) und 65 g 35prozentiger Kalilauge ($^2/_5$ Mol KOH) wurden 68 ccm 30prozentiges Wasserstoffsuperoxyd ($^3/_5$ Mol H_2O_2) in kleinen Anteilen zugegeben. Nach 6stündigem Kochen am Rückflußkühler wurden Spuren unverseiften Öles mit Äther weggenommen, der gelöste Äther aus der alkalischen Flüssigkeit durch Durchlüften vertrieben, und die o-Äthylphenylessigsäure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Die Säure schied sich krystallinisch ab. Sie wurde abgenutscht und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute an trockner Säure 32,2 g = 98 Proz. d. Th.

Durch mehrmaliges Umlösen aus Ligroin wurde die Säure vollkommen weiß und schmolz scharf bei 83,5°.

0,1522 g gaben 0,4092 CO_2 und 0,1011 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$ (164,1)	Gef.
C	73,13	73,33
H	7,37	7,43

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Äthylester der o-Äthylphenylessigsäure.

8,2 g o-Äthylphenylessigsäure ($^1/_{20}$ Mol) wurden mit 40 ccm absolutem Äthylalkohol und 1 ccm konz. H_2SO_4 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Ausbeute an Ester: 5,2 g, zurückgewonnen an Säure: 1 g. Der Ester ist ein farbloses geruchloses Öl.

0,3020 g gaben 0,8285 CO_2 und 0,2301 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$ (192,19)	Gef.
C	74,96	74,82
H	8,39	8,53

Versuche über die Reduktion einer aromatischen Säure zu ihrem Aldehyd nach Mettler.[1])

Beim Vorversuch mit Benzoesäure wurden 34 Proz. d. Th. an Benzaldehyd gewonnen. 16,5 g o-Äthylbenzoesäure wurden genau nach den Angaben von Mettler elektrolysiert. Es konnte nur Ausgangsstoff zurückgewonnen werden.

Aldehyddarstellung nach Piria,[2])
Aldehyd der 1-Äthyl-2-benzoesäure, $C_6H_4(C_2H_5)^1(CHO)^2$.

Als Destilliergefäß diente ein eiserner Becher von 13 cm Höhe und 6 cm lichter Weite mit aufschraubbarer Haube, in die das doppelt gebogene Ableitungsrohr eingeschweißt war. Vakuumdichte zwischen beiden Teilen wurde durch einen Asbestring erzielt. Als Vorlage diente eine U-Röhre.

25 g o-Äthylbenzoesäure wurden in einem Kolben mit 100 ccm Wasser angerührt, der dünne Brei zum Sieden erhitzt und Calciumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Die Lösung des Kalksalzes wurde bis zur Trockne eingedunstet und einen Tag im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

Die Eisenretorte wurde mit 150 g Nägel, 20 g äthylbenzoesaurem Calcium, 30 g ameisensaurem Calcium und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4150 (1908).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1413 (1880).

Digitized by Google

10 g Calciumcarbonat beschickt, die Vorlage mit Kältemischung gekühlt, zwischen sie und die Saugpumpe war ein **U**-Rohr mit Bisulfitlösung eingeschaltet. Die Destillation wurde bei einem Druck von 20 bis 150 mm ausgeführt. Mit 50 ccm Bisulfitlösung wurde das entstandene braune Öl in ein Erlenmeyerkölbchen gespült und unter Kohlendioxydatmosphäre einige Stunden sich selbst überlassen. Die gebildete Bisulfitverbindung wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und der rohe Aldehyd destilliert. Zwischen 205—215° — einige Zeit konstant bei 211° — (749 mm) wurden 4,5 g Aldehyd aufgefangen. Dies entspricht 25 Proz. d. Th.

Bei einem Vorversuch mit Benzaldehyd wurden 32 Proz. d. Th. erhalten.

Darstellung des Aldehyds aus dem Alkohol.

2,7 g o-Äthylbenzylalkohol ($^1/_{50}$ Mol), in 30 ccm 10prozentiger Schwefelsäure emulgiert, wurden allmählich mit 2 g Kaliumbichromat unter lebhaftem Schütteln versetzt. Nach einigem Schütteln wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Zwischen 200—210° (758 mm) gingen 1,8 g Aldehyd über, was einer Ausbeute von 67 Proz. entspricht.

Darstellung nach Sommelet.[1])

Nach dem D.R.P. Nr. 268786 wurden 19,9 g Äthylbenzylbromid ($^1/_{10}$ Mol) mit 14 g Hexamethylentetramin, gelöst in 400 ccm 60prozentigem Alkohol, 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach der Zugabe von 400 ccm Wasser wurde zweimal mit 300 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols mit 300 ccm 20prozentiger Kochsalzlösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdampft, und der Rückstand bei 20 mm destilliert. Zwischen 95—110° (bei 101° blieb das Thermometer einige Zeit konstant) gingen 4,5 g Aldehyd über, = 33,6 Proz.

[1]) Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation XI, 197.

Digitized by Google

Der o-Äthylbenzaldehyd ist ein farb- und geruchloses Öl, das unter 753 mm Druck bei 210° siedet (Thermometer bis 60° im Dampf).

0,3425 g gaben 1,0123 CO_2 und 0,2266 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}O$ (134,08)	Gef.
C	80,55	80,60
H	7,52	7,40

Weitere Versuche zur Sommeletschen Reaktion:

Anlagerungsprodukt aus 1-Chlormethyl-2-nitrobenzol und Hexamethylentetramin.

8,5 g ($^1/_{20}$ Mol) o-Nitrobenzylchlorid und 7 g Hexamethylentetramin wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und unter Rückflußkühlung 45 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Die Krystalle, die sich aus der Lösung ausschieden, wurden nach 12stündigem Stehen abfiltriert und auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute 9,5 g = 61 Proz. der Theorie.

Der Körper wurde bei 180° braun und zersetzte sich bei 184°. Mit 60prozentigem Alkohol auf dem Wasserbad 1 Stunde gekocht, lieferte er das nachfolgend beschriebene, etwas abweichend dargestellte Tri-(o-nitrobenzyl)-trimethylentriamin vom Schmelzp. 112°.

Tri-(o-nitrobenzyl)-trimethylentriamin (VI).

17,1 g o-Nitrobenzylchlorid ($^1/_{10}$ Mol) und 14 g Hexamethylentetramin wurden mit 400 ccm 60prozentigem Alkohol 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Verdünnen mit 400 ccm Wasser wurde der Alkohol abdestilliert. Aus der Flüssigkeit schied sich ein gelbes Öl ab, das sich beim Erkalten als feste Kruste am Boden des Gefäßes absetzte. Sie wurde nach dem Abgießen der wäßrigen Flüssigkeit in heißem Methylalkohol gelöst; aus der Lösung krystallisierten beim Abkühlen 6 g eines gelblich-weißen Körpers aus, der nach nochmaligem Umlösen aus Methylalkohol bei 112° schmolz.

Digitized by Google

Beim Abdestillieren der methylalkoholischen Mutterlauge erhielten wir ein braunes, dickes Öl, das bald erstarrte. Durch abwechselndes Umlösen aus Äther und Äthylalkohol konnte hieraus ein gelbbrauner Körper vom Schmelzp. 153,5° erhalten werden, dessen Konstitution mit Sicherheit nicht feststeht.

4,479 mg gaben 9,57 CO_2 und 1,26 H_2O.
5,166 mg „ 0,698 ccm Stickgas bei 21° und 716 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{15}O_7N_5$ (473,62)	Gef.
C	58,27	58,27
H	3,19	3,15
N	14,89	14,78

Der Körper vom Schmelzp. 112° wurde nach zweimaligem Umlösen aus Methylalkohol analysiert.

4,400 mg gaben 9,435 CO_2 und 1,85 H_2O.
4,105 mg „ 0,632 ccm Stickgas bei 18° und 719 mm Druck.
0,155 g erhöhten den Siedepunkt von 36,55 g Chloroform um 0,030°.
0,754 g „ „ „ „ 36,55 g „ um 0,160°.

	Ber. für $(C_8H_8O_2N_2)_3$ (492,36)	Gef.
C	58,52	58,48
H	4,91	4,70
N	17,07	17,09
M	493	517 474

Verseifung des Tri-(o-nitrobenzyl)-trimethylentriamins zu o-Nitrobenzylamin.

3,3 g Substanz wurden 9 Stunden mit 40 ccm konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, wobei sich ein starker Formaldehydgeruch bemerkbar machte. Auf dem Wasserbade wurde die Flüssigkeit dann zur Trockne eingedampft. Ausbeute 3,7 g. Zur Analyse wurde *das Chlorhydrat* aus Alkohol umgelöst.

0,1604 g gaben 0,2607 CO_2 und 0,0590 H_2O.
0,1630 g „ 20,9 ccm Stickgas bei 13° und 744 mm Druck.
0,1911 g „ 0,1465 AgCl.

Digitized by Google

	Ber. für $C_7H_9N_2O_3Cl$ (188,55)	Gef.
C	44,55	44,33
H	4,81	4,12
N	14,86	14,95
Cl	18,91	18,97

Pikrat des o-Nitrobenzylamins.

1,88 g ($^1/_{100}$ Mol) o-Nitrobenzylaminchlorhydrat und 2,01 g ($^1/_{100}$ Mol) Pikrinsäure wurden zusammen in Alkohol heiß gelöst. Beim Abkühlen krystallisierte das Pikrat aus; zur Analyse wurde es aus Alkohol umgelöst. Die Stickstoffbestimmung gab dauernd zu hohe Werte.

0,1296 g gaben 0,1921 CO_2 und 0,0332 H_2O.
34,135 mg „ 5,85 ccm Stickgas bei 19° und 715 mm Druck.
32,515 mg „ 5,70 ccm „ „ 20° „ 714 mm „
34,35 mg „ 6,2 ccm „ „ 24° „ 716 mm „

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_9N_5$ (381,14)	Gef.
C	40,93	40,43
H	2 91	2,87
N	18,38	19,74; 19,19; 19,63

Anlagerungsprodukt aus 1-Chlormethyl-4-nitrobenzol und Hexamethylentetramin.

8,5 g ($^1/_{20}$ Mol) p-Nitrobenzylchlorid und 7 g ($^1/_{20}$ Mol) Hexamethylentetramin wurden mit 100 g Chloroform 45 Minuten auf dem Wasserbade gekocht. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach längerem Stehen abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 10,5 g = 68 Proz. der Theorie.

Der Körper wird bei 180° braun und zersetzt sich bei 186°.

Tri-(p-nitrobenzyl)-trimethylentriamin.

15,5 g Anlagerungsprodukt, entstanden durch $^3/_4$stündiges Kochen von gleichwertigen Mengen p-Nitrobenzylchlorid und Hexamethylentetramin, wurden, in 200 ccm 60prozentigem Alkohol gelöst, 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach kurzer Zeit fiel aus der siedenden Lösung ein weißer Körper aus. Nach zwei

Digitized by Google

Stunden wurde heiß filtriert und der Rückstand aus Benzol umgelöst. Schmelzp. 161°.

0,1208 g gaben 0,2602 CO_2 und 0,0523 H_2O.
34,515 mg „ 5,55 ccm Stickgas bei 25° und 715 mm Druck.

	Ber. für $(C_4H_4ON)_6$ (493,36)	Gef.
C	58,52	58,72
H	4,91	4,85
N	17,07	17,37

Danach war das Tri-(p-nitrobenzyl)-trimethylentriamin entstanden; von einer Molekulargewichtsbestimmung wurde Abstand genommen.

1-Chlormethyl-2-chlorbenzol und Hexamethylentetramin.

Das Anlagerungsprodukt entstand nach 5 Minuten langem Kochen der in Chloroform gelösten Ausgangsstoffe; es sind weiße Krystalle, die sich nach dem Auswaschen mit Chloroform bei 203° zersetzten.

In 160 ccm 60prozentigem Alkohol wurden 8 g ($^1/_{20}$ Mol) o-Chlorbenzylchlorid und 7 g ($^1/_{20}$ Mol) Hexamethylentetramin 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Verdünnen mit 160 ccm Wasser und Abdestillieren des Alkohols wurde ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Das um 220° übergehende Öl riecht stark nach o-Chlorbenzaldehyd. Siedep. 213—214°.

Zu seiner Identifizierung wurde es mit Kaliumpermanganat unter Alkalizusatz oxydiert. Nach dem Abfiltrieren des Manganschlamms fiel beim Ansäuern o-Chlorbenzoesäure aus, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 138° schmolz (Literatur: Schmelzp. 134°).[1])

1-Chlormethyl-4-chlorbenzol und Hexamethylentetramin.

Das Anlagerungsprodukt ließ sich wie oben gewinnen, und zwar in schönen weißen Krystallen, die sich bei 203° zersetzten.

Wie oben wurden 8 g p-Chlorbenzylchlorid und 7 g

[1]) Diese Annalen **114**, 306 (1860).

Digitized by Google

Hexamethylentetramin verarbeitet. Es destillierten bei 210—215° 2,2 g p-Chlorbenzaldehyd, der bei 48° schmolz.

Durch Oxydation des Aldehyds mit Kaliumpermanganat entstand p-Chlorbenzoesäure, die nach dem Sublimieren bei 238—239° schmolz (Literatur: Schmelzp. 237°).[1])

Versuch, o-Äthylbenzaldehyd mit o-nitrophenylessigsaurem Natrium zu kondensieren.

Als Kondensationsgefäß wurde zu diesem Versuch ein großes Reagenzglas benutzt. Durch die eine Öffnung des doppelt durchbohrten Korken ging ein Einleitungsrohr für CO_2, durch die andere ein Spiralrührer. So wurden 4,5 g o-Äthylbenzaldehyd, im Vakuum destilliert ($^1/_{30}$ Mol), 6,5 g o-nitrophenylessigsaures Natrium (etwas mehr wie $^1/_{30}$ Mol), 20 ccm Essigsäureanhydrid, frisch destilliert, und 0,5 g frisch geschmolzenes Zinkchlorid im Ölbad 10 Stunden bei 120° unter dauerndem Rühren erhitzt. Die Flüssigkeit wurde dann $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade mit 25 ccm Wasser erwärmt, mit konz. Ammoniak übersättigt und schließlich von dem ungelösten braunen Harze durch Filtrieren getrennt. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit Tierkohle erwärmt und angesäuert. Nach 34stündigem Stehen hatten sich aus dieser Lösung teils braune Flocken, teils schöne gelbliche Krystalle abgeschieden. Die feste Substanz wurde durch Abnutschen von der Mutterlauge getrennt und auf Ton gebracht.

Drei derartiger Kondensationen lieferten etwas über 1 g. Durch Ausschütteln der Mutterlaugen mit Chloroform konnte etwa ebensoviel eines unreineren Produktes erhalten werden.

Zur Reinigung wurde diese Substanz in heißem Eisessig gelöst und durch vorsichtiges Zugeben von Wasser die schmierigen Verunreinigungen ausgefällt, von denen

[1]) Diese Annalen **133**, 243 (1864).

Digitized by Google

heiß abfiltriert wurde. Durch weiteres Versetzen mit Wasser in der Siedehitze bis zur beginnenden Trübung wurde die Substanz beim Erkalten in schönen hellbraunen Krystallen erhalten.

Nach weiterem Umlösen aus Eisessig schmolz sie bei 183,5° und war rein weiß. Sie ist in Alkalien löslich. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

4,294 mg gaben 9,50 CO_2 und 1,79 H_2O.
4,111 mg „ 9,12 CO_2 „ 1,73 H_2O.
3,983 mg „ 0,281 ccm Stickgas bei 18° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_9O_3N$ (179,2)	Gef.	
C	60,30	60,34	60,50
H	5,07	4,66	4,71
N	7,82	8,04	

Zur Ermittlung ihrer Konstitution wurden zwei Versuche unternommen.

I. 1,5 ungereinigte Verbindung wurde in einer Lösung von 8,3 g 25prozentigem Ammoniak mit 15,3 g Ferrosulfat behandelt. Aus dem ammoniakalischen Filtrat ließ sich keinerlei Amidokörper abscheiden, sondern nur etwas Ausgangsstoff gewinnen.

II. 0,5 g reinste Verbindung wurden mit 20 ccm absolutem Alkohol und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der alkoholischen Lösung wurde der Ausgangsstoff unverändert zurückgewonnen.

α-(o-Äthylphenyl)-β-(o-nitrophenyl)-acrylsäure (VIII).

10,9 g o-Äthylphenylessigsäure ($^2/_{30}$ Mol) wurden in einem warmen Gemisch von 70 ccm Wasser und 20 ccm 95prozentigem Alkohol gelöst und mit 4,6 g Kaliumcarbonat ($^1/_{30}$ Mol) neutralisiert. Durch Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhielt man das schwach gelblich gefärbte Kaliumsalz, das gepulvert einen Tag im Trockenschrank bei 120° getrocknet wurde. Es zieht leicht Wasser an.

5,1 g äthylphenylessigsaures Kalium ($^1/_{40}$ Mol) und 3,8 g o-Nitrobenzaldehyd ($^1/_{40}$ Mol) wurden mit 0,5 g

Digitized by Google

Chlorzink und 20 ccm Essigsäureanhydrid in ein Rohr eingeschmolzen und 48 Stunden im Wasserbade erhitzt.

Der Rohrinhalt wurde mit 20 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids mit Soda alkalisch gemacht. Beim weiteren Erwärmen ging die anfangs ausgefallene Säure, bis auf geringe Mengen eines braunen Harzes, in Lösung. Nach dem Filtrieren wurde mit Tierkohle entfärbt. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel die Substanz anfangs etwas ölig aus.

Ausbeute: 5,5 g. Aus Eisessig und dann aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 194°.

20,050 mg gaben 50,075 CO_2 und 9,685 H_2O.
33,145 mg „ 1,5 ccm Stickgas bei 22° und 711 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_4N$ (297,2)	Gef.
C	68,64	68,11
H	5,08	5,40
N	4,71	5,01

α-(o-Äthylphenyl)-β-(o-aminophenyl)-acrylsäure (IX).

2,5 g Nitrosäure wurden mit Ferrosulfat und Ammoniak nach Gabriel reduziert. Ausbeute 1,6 g Aminosäure (73 Proz.). Durch Umlösen aus Benzol wurde sie in weißen Krystallen erhalten, die bei 178—179° schmolzen.

20,310 mg gaben 56,810 CO_2 und 12,450 H_2O.
24,870 mg „ 1,2 ccm Stickgas bei 20° und 710 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_2N$ (267,2)	Gef.
C	76,36	75,28
H	6,41	6,86
N	5,24	5,25

Versuch, die α-(o-Äthylphenyl)-β-(o-aminophenyl)-acrylsäure in die 8-Äthylphenanthrencarbonsäure überzuführen.

1. 2,7 g Aminosäure wurden (wie später in der m-Reihe beschrieben) diazotiert und mit Kupferpulver geschüttelt. Das entstandene Produkt konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Digitized by Google

2. 6,4 g Aminosäure wurden diazotiert und die Diazolösung in Wasser von 100° einfließen lassen. Zur Analyse wurde die ausgefallene Säure zweimal aus Eisessig umgelöst, dann in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Schmelzp. 205°.

20,425 mg gaben 57,220 CO_2 und 10,615 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_3$ (268,2)	Gef.
C	76,08	76,40
H	6,01	5,68

Es war also die α-(Äthylphenyl-β-(o-oxyphenyl)-acrylsäure entstanden.

II. Kondensationsversuche mit der m-Äthylphenylessigsäure.

A. Darstellung der m-Äthylphenylessigsäure und des m-Äthylbenzaldehyds.

Zur Darstellung des *Methyl-3-nitrophenylketons* finden sich in der Literatur zwei Vorschriften. Die ältere stammt von Kostanecki[1]), der das Acetophenon in eine große Menge Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 eintropfen läßt bei einer Temperatur unter 10°. Rupe[2]) nitriert mit der theoretischen Menge Salpetersäure, die er, mit Schwefelsäure gemischt, in eine kalte Lösung von Acetophenon in konz. Schwefelsäure eintropfen läßt.

Wir nitrierten zuerst 12 g Acetophenon nach der ersten Vorschrift. Sie gaben eine Ausbeute von 6,8 g = 41 Proz. auf Ton abgepreßten Nitrokörpers. Die Rupesche Nitrierung lieferte uns bei der Verwendung von ganz reinem Acetophenon und der theoretischen Menge Salpetersäure aus 12 g 13,6 g Nitrokörper (Ausbeute 82 Proz.). Bei 5—10 Proz. Überschuß an Salpetersäure aus 12 g 14,5 g, einmal sogar 16 g Nitroacetophenon (88 bzw. 97 Proz. Ausbeute). Bei größeren Ansätzen nitriert man nach unseren Versuchen am besten mög-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1691 (1901).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3522 (1901).

Digitized by Google

lichst schnell bei Kühlung in sehr starker Kältemischung und beschränkt das Nachrühren auf $^1/_2$ Stunde. Die Ausbeute litt unter der schlechten Beschaffenheit des von auswärts bezogenen Acetophenons.

Zur Darstellung des *m-Amidoacetophenons* aus m-Nitroacetophenon sind verschiedene Reduktionsmittel mit Erfolg benutzt worden, so durch Engler[1]) Zinn und Salzsäure, durch Rupe[2]) Schwefelammonium oder auch Eisen und Essigsäure. Wir haben uns ausschließlich des letzteren Verfahrens bedient. Ausbeute: 105 g (78 Proz. der Theorie). Rupe gibt eine Ausbeute von 90 Proz. an. Die geringere Ausbeute erklärt sich aus dem unreinen m-Nitroacetophenon vom Schmelzp. 60—70° gegen 80—81° (vgl. oben).

Das *Nitril der 3-Acetylbenzol-1-carbonsäure* haben wir nach Sandmeyer erhalten, daraus die Säure selbst (die m-Acetophenoncarbonsäure), aber die Reduktion zu m-Äthylbenzoesäure gelang nicht.

1-Amino-3-äthylbenzol, $C_6H_4(NH_2)^1(C_2H_5)^3$.

Das m-Äthylanilin ist bereits durch Reduktion von m-Nitroäthylbenzol dargestellt worden.[3]) Ein brauchbares Verfahren zur Reduktion der Acetylgruppe zu Äthylgruppe schien das von L. Wolff[4]) entdeckte zu sein, nämlich aus dem *Hydrazon des m-Amidoacetophenons* mit Natriumäthylat Stickstoff abzuspalten. Zur Darstellung des Hydrazons wurden nach Curtius in einem Pfungst-Autoklaven 135 g m-Amidoacetophenon (1 Mol) mit 60 g Hydrazinhydrat (1,2 Mol) 8 Stunden im Ölbad auf 160° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde noch warm in eine Schale gegossen, wo er erstarrte. Die Krystallmasse wurde auf Ton abgepreßt und bei 50° im Vakuum getrocknet. Drei solcher Ansätze ergaben 400 g. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform und zwei-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 932 (1878).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3522 (1901).
[3]) Bull. soc. chim. (3) **11**, 211 (1893).
[4]) Diese Annalen **394**, 86 (1912).

Digitized by Google

maliges aus Benzol erhält man einen bei 147° schmelzenden weißen Körper, der sich nicht als das Hydrazon, sondern als das *Azin* darstellt.

0,1454 g gaben 26,2 ccm Stickgas bei 16° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_4$ (266,26)	Gef.
N	21,04	21,20

Um das im Gemisch vorhandene Hydrazon zu gewinnen, wurden 8 g des Rohproduktes mit 40 ccm Chloroform heiß gelöst.

Es krystallisierten 1,5 g (Schmelzp. 135—138°), nach dem Eindampfen der Mutterlauge auf 20 ccm 1,9 g (Schmelzp. 120—135°), nach dem Eindampfen dieser Mutterlauge auf 10 ccm 3,3 g (Schmelzp. 75—90°). Nach dem vollständigen Eindampfen erstarrte die Masse (2 g, Schmelzp. 70—85°). Dieser Versuch deutete also darauf hin, daß die Masse zu etwa 40 Proz. aus Azin und zu 60 Proz. aus einem anderen Körper, offenbar dem gesuchten Hydrazon, bestand. Die Masse wurde daher in heißem Alkohol gelöst und die Lösung nach dem Abfiltrieren von dem beim Erkalten ausfallenden Azin eingedampft. Nach zweimaligem Umlösen des Rückstandes aus Benzol erhielten wir einen Körper, der bei 98° schmolz. Es war wirklich das *Hydrazon*.

0,1274 g gaben 0,2994 CO_2 und 0,0821 H_2O.
7,070 mg „ 1,85 ccm Stickgas bei 23° und 716 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{11}N_3$ (149,12)	Gef.
C	64,41	64,11
H	7,42	7,21
N	28,18	28,43

Somit war es erwiesen, daß das Gemisch aus Hydrazon und Azin bestand.

Überführung des Azin-, Hydrazon-Gemisches in m-Aminoäthylbenzol. In der Pfungstschen Bombe wurden 50 g des Gemisches mit Natriumalkoholat (84 ccm Alkohol abs., 7 g Na) 16 Stunden im Ölbad auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Stickstoff abgeblasen, die Flüssig-

Digitized by Google

keit mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschen und dann mit Ätzkali getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde aus einem 500 ccm-Destillierkolben alles von 100—280° Übergehende, unter Zersetzung des beigemengten Azins, übergetrieben. Im Kolben blieb eine schmierige Kruste zurück. Beim Fraktionieren des übergegangenen Öls gingen zwischen 200—230° (Siedepunkt des m-Äthylanilins 214—215°) nur 22 g m-Äthylanilin über. Um diesen Mißerfolg auszugleichen, wandten wir für die Hauptmenge das Verfahren von Staudinger und Kupfer[1]) an, nach welchem sowohl das Hydrazon als auch das Azin durch Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Äthylanilin übergehen soll.

Im Pfungstschen Autoklaven wurden je 100 g des Gemisches mit 120 g Hydrazinhydrat 15 Stunden auf 210° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde mit Äther durchgeschüttelt und der Äther mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Während des Trocknens krystallisierten aus dem Äther 2—3 g eines gelblichen Produktes aus, das sich als Hydrazon des m-Amidoacetophenons erwies (Schmelzp. 98°). Nach dem Filtrieren wurde der Äther verdampft. Bei der Destillation des Rückstandes gingen zwischen 120 und 260° 54 g eines trüben Öls über. 212 g derart unreinen gesammelten m-Äthylanilins wurden unter Benutzung einer 25 cm langen Hempelschen Kolonne fraktioniert und lieferten zwischen 213—216° 180 g reines m-Äthylanilin. Ausbeute auf m-Amidoacetophenon berechnet 50 Proz.

Nitril der 1-Äthylbenzol-3-carbonsäure, $C_6H_4(C_2H_5)^1CN)^3$.

Das m-Äthylanilin wurde nach Sandmeyer in das Nitril der m-Äthylbenzoesäure umgewandelt. Die Kup-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2197 (1911).

Digitized by Google

fercyanürlösung wurde bereitet durch langsames Eingießen einer heißen Lösung von 125 g krystallisiertem Kupfersulfat in 125 g Wasser in ein eisgekühltes Gemisch von 65 g 40prozentiger Bisulfitlösung, 30 g Ätznatron in 100 g Wasser und 26,3 g Natriumcyanid in 100 g Wasser unter Rühren. Nach $^1/_4$stündigem Rühren wurde der weiße Niederschlag abgesaugt und in einer Lösung von 52,5 g Natriumcyanid in 150 ccm Wasser unter Zugabe von 10 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser aufgelöst. Gleichzeitig wurden 60,5 g m-Äthylanilin ($^1/_2$ Mol) in einem Gemisch von 300 g Wasser und 65,5 g konz. Schwefelsäure warm gelöst und unter Eiskühlung von außen und Zugabe von Eisstücken mit einer Lösung von 36 g Natriumnitrit in 100 g Wasser unter Rühren diazotiert. Diese Lösung ließ man nun langsam zu der Kupfercyanürlösung fließen, die auf einem Wasserbad unter Rühren erhitzt wurde. Das Rühren wurde bis zur beendeten Stickstoffentwicklung fortgesetzt (etwa 15 Minuten). Nun wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit 5prozentiger Natronlauge und dann mit 5prozentiger Schwefelsäure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 25 mm Druck gingen zwischen 116—117° 30 g eines farblosen Öls über. Ausbeute 45 Proz. der Theorie.

Der Körper ist zwar unbekannt, doch wurde auf seine Analyse verzichtet, da seine Zusammensetzung durch seine unten beschriebene Umwandlung in m-Äthylbenzoesäure erwiesen ist.

Aus dem alkalischen Waschwasser der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes ließen sich durch Ansäuern, Ausäthern, Trocknen des Äthers mit Chlorcalcium 1,5 g 1-Oxy-3-äthylbenzol isolieren, das bei 210—214° destillierte und die Eigenschaften dieses bekannten Körpers aufwies.

Digitized by Google

1-Äthylbenzol-3-carbonsäure, $C_6H_4(C_2H_5)^1(COOH)^3$.

Die Säure wurde aus dem Nitril, wie in der o-Reihe beschrieben, gewonnen. Ausbeute 65 g (87 Proz.) vom Schmelzp. 40—44° (Schmelzpunkt nach der Literatur 47°).

1-Oxymethyl-3-äthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)^1(CH_2OH)^3$.

Die Darstellung dieses Alkohols erfolgte ebenso wie die des 1-Oxymethyl-2-äthylbenzols. 37,5 g 1-Äthylbenzol-3-carbonsäure wurden in Alkohol-Wasser-Schwefelsäure gelöst und bei 35 Ampere 6 Stunden im Bleibecher bei 55° reduziert. Ausbeute 22 g = 65 Proz. der Theorie.

Der Körper ist ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl, das bei 227° (758 mm Druck) siedet.

0,2289 g gaben 0,6662 CO_2 und 0,1735 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O$ (136,15)	Gef.
C	79,36	79,20
H	8,89	8,48

1-*Brommethyl-3-äthylbenzol*, $C_6H_4(C_2H_5)^1(CH_2Br)^3$.

Aus 34 g m-Äthylbenzylalkohol wurde mit 60 ccm kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure nach demselben Verfahren, wie in der o-Reihe beschrieben, die theoretische Menge m-Äthylbenzylbromid gewonnen. Auf eine Analyse des die Schleimhäute stark angreifenden Öles wurde verzichtet.

Nitril der 3-Äthylphenylessigsäure, $C_6H_4(C_2H_5)^1(CH_2CN)^3$.

Aus 50 g m-Äthylbenzylbromid wurden nach dem in der o-Reihe beschriebenen Verfahren 28 g (78 Proz. Ausbeute) m-Äthylbenzylcyanid erhalten, die zwischen 250—254° (761 mm) siedeten und sofort auf m-Äthylphenylessigsäure weiterverarbeitet wurden.

3-Äthylphenylessigsäure, $C_6H_4(C_2H_5)^1(CH_2COOH)^3$.

Durch Verseifen der 28 g Nitril mit 28 g 80 prozentiger Kalilauge, gelöst in 41 ccm Wasser und 68 ccm 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd, wurde, ebenso wie

Digitized by Google

in der o-Reihe, die m-Äthylphenylessigsäure gewonnen. Ausbeute 30,5 g (97 Proz.).

Zur Analyse wurde die Säure aus Ligroin umgelöst; es sind weiße Schuppen vom Schmelzp. 62—64°.

0,2637 g gaben 0,7046 CO_2 und 0,1795 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$ (164,1)	Gef.
C	73,13	72,88
H	7,37	7,62

Aldehyd der 1-Äthylbenzol-3-carbonsäure, $C_6H_4(C_2H_5)^1(CHO)^3$.

5,4 g ($^1/_{25}$ Mol) m-Äthylbenzylalkohol wurden in 60 ccm 10prozentiger Schwefelsäure emulgiert und allmählich mit 4 g Kaliumbichromat unter lebhaftem Schütteln versetzt. Nach 15 Minuten weiteren Schüttelns wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Bei 200—214° (762 mm) gingen 3,6 g eines farblosen Öls über. Ausbeute 67 Proz. Die Analysensubstanz wurde erhalten durch Auffangen einer Fraktion bei 212°.

0,1929 g gaben 0,5685 CO_2 und 0,1316 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}O$ (134,12)	Gef.
C	80,55	80,38
H	7,52	7,63

B. Kondensationen.

α-(m-Äthylphenyl)-β-(o-nitrophenyl)-acrylsäure (X).

Das Kaliumsalz der m-Äthylphenylessigsäure wurde durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen Säure und Kaliumcarbonat in verdünnt alkoholischer Lösung erhalten. Auf dem Wasserbade wurde die Flüssigkeit bis zur glasigen Beschaffenheit eingedampft, das noch anhaftende Wasser durch etwa 5stündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 120—130° vertrieben.

5,0 g Kaliumsalz ($^1/_{40}$ Mol), 3,8 g o-Nitrobenzaldehyd ($^1/_{40}$ Mol), $^1/_2$ g geschmolzenes Chlorzink und 20 ccm frisch destilliertes Essigsäureanhydrid wurden, wie oben beschrieben, im Ölbad unter Rühren und Überleiten von

Digitized by Google

Kohlendioxyd 10 Stunden auf 120° erhitzt. Durch mehrmaliges Ausziehen des mit Wasser aufgekochten Reaktionsgemisches mit konz. Ammoniak, Erwärmen der ammoniakalischen Lösung mit Tierkohle und Ansäuern ließen sich 6 g rohe α-(m-Äthylphenyl)-β-(o-nitrophenyl)-acrylsäure erhalten. Durch Umlösen aus Eisessig wurden aus 30 g des Ausgangskörpers 21,2 g reine Säure erhalten. Sie schmilzt nach dem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin bei 138°.

4,380 mg gaben 11,03 CO_2 und 2,07 H_2O.
4,168 mg „ 0,186 ccm Stickgas bei 20° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_4N$ (297,2)	Gef.
C	68,67	68,68
H	5,09	5,29
N	4,71	5,03

α-(m-Äthylphenyl)-β-(o-aminophenyl)-acrylsäure (XI).

6 g Nitrosäure ($^1/_{50}$ Mol), gelöst in verdünntem Ammoniak, wurden allmählich in eine heiße Lösung von 34 g Ferrosulfat ($^6/_{50}$ Mol + 2 Proz. Überschuß) eingetragen, die mit 25 ccm konz. Ammoniak versetzt war.

Nach längerem Stehen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad wurde vom Eisenschlamm abfiltriert und mit Essigsäure angesäuert. Es schieden sich 4,0 g gelbe krystallinische Aminosäure ab, Ausbeute 76 Proz. Zur Analyse wurde sie in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Sie schmilzt bei 150—150,5°.

4,530 mg gaben 12,66 CO_2 und 2,79 H_2O.
4,180 mg „ 0,212 ccm Stickgas bei 21° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_2N$ (267,2)	Gef.
C	76,37	76,22
H	6,42	6,89
N	5,24	5,71

Darstellung des Gemisches der Säuren: 7-Äthylphenanthren-9-carbonsäure (XIII) *oder 5-Äthylphenanthren-9-carbonsäure* (XII) *und α-(m-Äthylphenyl)-β-(o-oxyphenyl)-acrylsäure* (XIV).

2,7 g Aminosäure ($^1/_{100}$ Mol) wurden in 0,53 g Soda gelöst, mit 0,69 g Natriumnitrit versetzt, und das Ge-

Digitized by Google

misch tropfenweise in 35 ccm einer gekühlten, stark gerührten, 5fach-normalen Schwefelsäure gegossen. Nach beendetem Einfließen wurde von einer schwachen Trübung abfiltriert.

Beim Erhitzen dieser Lösung auf dem Wasserbad schied sich das Säuregemisch ölig ab und erstarrte zu einem Harz. Ausbeute 2,1 g.

Beim Schütteln einer ebenso bereiteten Lösung mit molekularem Kupfer bis zur festgestellten Abwesenheit freier Diazolösung schied sich das Säuregemisch ebenfalls ab und konnte durch Lösen in Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure vom Kupfer getrennt werden. Ausbeute 2,4 g.

11 g des nach letzterem Verfahren erhaltenen Säuregemisches wurden nun (unter großen Verlusten) 4 mal aus Eisessig umgelöst. Da sich beim Lösen der letzten Krystallisation in Benzol und Versetzen mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung der Schmelzpunkt 147—149° nicht mehr änderte, so hielten wir den so erhaltenen Körper für eine einheitliche Substanz.

20,065 mg gaben 59,900 CO_2 und 10,415 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$ (250,1)	Gef.
C	81,57	81,42
H	5,64	5,81

Die Substanz ist also eine *Äthylphenanthrencarbonsäure* und zwar wohl die 5-Äthylphenanthren-9-carbonsäure (XII).

Beim längeren Stehen kamen aus den bedeckt gehaltenen Eisessigmutterlaugen der eben beschriebenen Krystallisation Nachkrystallisationen heraus. Die Nachkrystallisation der ersten Mutterlauge wurde abgenutscht, getrocknet und mehrmals mit ganz wenig heißem Benzol ausgezogen. Dabei stieg der Schmelzpunkt des Rückstandes auf etwa 200°. Nach dem Umlösen aus Eisessig erweichte die Substanz bei 198° und schmolz bei 203° unter Zersetzung. Es ist die *α-(m-Äthylphenyl)-β-(o-oxyphenyl)-acrylsäure.*

Digitized by Google

19,32 mg gaben 53,71 CO_2 und 10,67 H_2O.
19,985 mg „ 55,395 CO_2 „ 11,395 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_3$ (268,1)	Gef.	
C	76,09	75,82	75,60
H	6,02	6,18	6,38

Versuche
zur Überführung der Äthylphenanthrencarbonsäure vom Schmelzpunkt 147—149° in Äthylphenanthren.

1. 1 g Äthylphenanthrencarbonsäure wurde in einem langen Porzellanschiffchen in eine im Luftbad stehende Verbrennungsröhre eingeführt. Durch das Rohr wurde ein Strom von trockenem Kohlendioxyd geleitet. Das Luftbad wurde auf 400° erwärmt. Von etwa 300° ab setzte sich ein gelbliches Öl an den kalten Stellen des Rohres ab. Nach dem Abkühlen wurde das Schiffchen, das etwas verkohlte Substanz enthielt, entfernt, und der Rohrinhalt mit Äther aufgenommen. Der Äther wurde zweimal mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieb eine unbedeutende Menge eines Öls, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und das mit alkoholischer Pikrinsäurelösung kein Pikrat gab. Aus den Sodalösungen wurden durch Ansäuern 0,5 g Säure gewonnen, die unscharf bei 140° schmolz.

2. 2 g Äthylphenanthrencarbonsäure vom Schmelzpunkt 147—149° wurden in einem Anschützkolben im Luftbad bei etwa 200 mm Druck geschmolzen. Nach einiger Zeit wurde der Druck auf 15 mm erniedrigt. Es ging jetzt zwischen 150—250° ein halbfestes Destillat über. Dieses wurde in Äther aufgenommen, zweimal mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, der Äther getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieb eine geringe Menge eines braunen Öls, das selbst nach monatelangem Stehen nicht krystallisierte. Aus den Sodalösungen wurden 1,3 g Säure vom Schmelzp. 140—146° gewonnen.

Digitized by Google

Oxydation der Äthylphenanthrencarbonsäure mit Chromsäure.

1,3 g Äthylphenanthrencarbonsäure wurden mit 1,3 g Chromsäureanhydrid (erforderliche Menge + 25 Proz. Überschuß) in eisessigsaurer Lösung oxydiert. Nach Beendigung der lebhaft verlaufenden Reaktion fielen beim Verdünnen braungelbe Flocken aus, die sich zu einer festen Masse zusammenballten. Die Substanz gab die Laubenheimersche Reaktion auf Phenanthrenchinone. Zur Analyse wurde sie zuerst aus Eisessig und dann aus Benzol umgelöst. Die so isolierte Substanz (Schmelzpunkt 189°) gab die Laubenheimersche Reaktion nicht mehr, während die eisessigsaure Mutterlauge diese noch zeigte. Die Analysen der Verbindung stimmen auf eine *Äthylphenanthrencarbonsäure.*

20,470 mg gaben 60,935 CO_2 und 11,070 H_2O.
20,040 mg „ 59,420 CO_2 „ 10,830 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$ (250,1)	Gef.	
C	81,57	81,19	80,86
H	5,64	6,05	6,06

Digitized by Google

Über die Konstitution des Einwirkungsprodukts von Acetylen auf Quecksilberchlorid;

von *W. Manchot.*

[Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 30. März 1918.)

Im Jahre 1913 habe ich in Gemeinschaft mit Dr. Julius Haas eine Untersuchung über die Konstitution der Mercurierungsprodukte von Acetylenen veröffentlicht.[1]) In dieser hatten wir in erster Linie das Verhalten von Phenylacetylenen gegen Quecksilbersalze geprüft, indem wir von den Erfahrungen ausgingen, welche ich bei der Untersuchung der Anlagerung von Kupferchlorür an Acetylene früher gewonnen hatte.[2]) Hierbei haben wir gefunden, daß die aus Phenylacetylen und Quecksilberchlorid bzw. -bromid erhaltenen Produkte als Anlagerungsverbindungen von Phenylacetylenquecksilber an Quecksilberoxychlorid bzw. -bromid zu betrachten sind. Nachdem wir zu diesen Ergebnissen gelangt waren, hatten wir dann weiter das Verhalten des Acetylens selbst gegen Quecksilberchlorid einer Nachprüfung unterzogen. Diese Nachprüfung hat uns zu dem Schluß geführt, daß auch in dem zuerst von Keiser beschriebenen Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberchlorid eine Verbindung vom Typus der Anlagerungsverbindungen[3]) vorliegt und daß die von Biltz

[1]) Diese Annalen **399**, 123 (1913).

[2]) Diese Annalen **387**, 257 (1911).

[3]) Herr Biltz glaubt mich über die Vorzüge von Strukturformeln gegenüber Anlagerungsformeln belehren zu sollen. Anlagerungsformeln bedeuten für ihn einen Rückschritt. Herr Biltz scheint also noch alle additionellen früher „Molekularverbindungen" genannten Substanzen letzten Endes durch Strukturformeln erklären zu wollen. Er glaubt also offenbar auch Verbindungen, wie z B.

Digitized by Google

und Mumm für diese Substanz aufgestellte Formel eines „Trichlormercuriacetaldehyds“ zu verwerfen sei.

Dieser Schlußfolgerung aus unseren Versuchen hat dann Herr Biltz, dessen experimentelle Angaben wir gar nicht bestritten hatten, gemeinsam mit Reinkober sich energisch widersetzen zu müssen gemeint.[1]) Wir können aber den von ihnen geltend gemachten Gegengründen gar keine Beweiskraft zuerkennen, sondern betrachten nach wie vor ihre Formulierung eines „Trichlormercuriacetaldehyds“ als vollkommen unbegründet. Rein äußere, in den besonderen Verhältnissen der Gegenwart liegende Umstände haben mich jedoch bisher an einer Erwiderung an die Herren Biltz und Reinkober verhindert.

1. Wir hatten bezüglich des Einwirkungsproduktes von Acetylen auf Quecksilberchlorid, welches Biltz als Trichlormercuriacetaldehyd bezeichnet, zwei neue, von keinem früheren Beobachter angegebene Tatsachen, ermittelt, nämlich, daß das Produkt stets mit Natronlauge und Ammoniak sowie Salzsäure Mercuroreaktion gibt und daß es beim Zerlegen kleine Mengen von Acetylen liefert.

Die Herren Biltz und Reinkober müssen nun unsere Beobachtungen vollkommen bestätigen. Sie meinen aber, das Schwarzwerden der Substanz mit Natronlauge oder Ammoniak sei nicht auf den Mercurogehalt der Substanz zurückzuführen, sondern sei sekundärer Natur und erfolge unter dem reduzierenden Einfluß von Acetaldehyd. Als besonders wichtig stellen sie hierbei hin, daß die Substanz beim Übergießen mit Natronlauge zu-

$CO.CuCl.2H_2O$, deuten zu können durch gewaltsame Anwendung der Strukturlehre in ihrer älteren Form, welche das *gesamte* Bindungsvermögen eines Atoms durch getrennte Valenzen, z. B. das des Kohlenstoffs durch vier getrennte Valenzen, *restlos und erschöpfend* auszudrücken vermeinte. Herr Biltz steht offenbar der modernen Entwicklung der Valenz- und Affinitätsvorstellungen ablehnend gegenüber.

[1]) Biltz u. Reinkober, diese Annalen **404**, 219 (1914).

Digitized by Google

erst Gelbfärbung zeige und „erst nach 5 Sekunden" schwarz werde. Die Erscheinung war uns natürlich wohl bekannt. Allerdings haben wir sie nicht besonders erwähnt, da von dem Mercurigehalt der Substanz ohnehin ja fortgesetzt die Rede ist und dieser auch in der von uns als wahrscheinlich bezeichneten Formel

$$C_2Hg.HgCl_2.HgCl.H_2O$$

ohne weiteres ersichtlich ist.

Das nicht völlig gleichzeitige Auftreten von schwarzer und gelber Färbung erklärt sich schon durch Benetzungsschwierigkeiten, die mit Natronlauge bekanntlich häufig auftreten, sowie dadurch, daß selbst wenn Mercuro- und Mercurioxyd mit *gleicher* Geschwindigkeit abgespalten würden, was doch gar nicht der Fall zu sein braucht, Schwarz schon deshalb langsamer sichtbar werden muß, weil viel *mehr* Quecksilber in der Mercuriform zugegen ist.

Daß dagegen bei Anwendung von Ammoniak die Substanz momentan Mercuroreaktion gibt, müssen auch Biltz und Reinkober zugeben. Wieder ist ihre Angabe, daß daneben hellere Partikeln auftreten, belanglos, weil dies, wie oben, bei dem großen Mercurigehalt der Verbindung selbstverständlich ist.

Noch wichtiger ist folgendes: Der Vergleichsversuch von Biltz und Reinkober mit Quecksilberoxyd, Acetaldehyd und Natronlauge ist gar nicht maßgebend, weil hier erst durch viel energischere Versuchsbedingungen die Reduktion des Quecksilberoxyds erfolgt. Von meinen eigenen zahlreichen Vergleichsversuchen mit Acetaldehyd einerseits und Acetylenderivat andererseits sei hier noch folgendes angeführt: Nach der Bruttoformel des Trichlormercuriacetaldehydes muß dieser bei der Zersetzung mit Natronlauge 3 Mol. HgO und 1 Mol. Acetaldehyd liefern. Es wurden nun z. B. 0,81 g Quecksilberchlorid (entspr. 3 Mol. HgO) in 11 ccm Wasser gelöst und mit 11 ccm 20prozentiger Natronlauge versetzt. Hierauf gab man

Digitized by Google

1 ccm Acetaldehydlösung (45 g Aldehyd in 1000 ccm) hinzu. Nach 3 Minuten ist noch nichts zu bemerken, nach 5 Minuten wird die gelbe Farbe des Quecksilberoxyds deutlich heller. Man setzte nun noch 5 ccm Acetaldehydlösung (im ganzen 6 Mol. Acetaldehyd) hinzu. Die Mischung wird immer heller und das Quecksilberoxyd verschwindet fast. Auf weiteren Zusatz von 12 ccm Aldehydlösung wird die Mischung noch heller, fast ganz weiß. Es ist also deutlich, daß der Acetaldehyd mit dem Quecksilberoxyd unter diesen Bedingungen ziemlich rasch in Verbindung tritt, aber dieses nicht reduziert, sondern in eine weiße Quecksilberverbindung umwandelt, denn es ist keine graue Abscheidung zu sehen, höchstens kann man nach einigem Stehen eine minimale schmutziggraue Nuance der weißen Farbe des Niederschlages zu bemerken glauben. Versetzte man dagegen 0,75 g des Acetylenderivates (d. h. die äquivalente Menge) mit 12 ccm Wasser, zerrieb sie mit diesem möglichst fein und setzte dann 11 ccm Natronlauge (20 Proz.) hinzu, so wurde die Mischung sofort dunkelbraun, nach 3 Sekunden schon grau, nach 10—15 Sekunden schwarz. Die Versuche wurden in mannigfacher Weise variiert, z. B. wurden 0,8 g $HgCl_2$ in 12 ccm Wasser gelöst und mit 11 ccm 20prozentiger Natronlauge versetzt. Dazu gab man 2,5 g Acetaldehyd (etwa 55 Mol.) unverdünnt hinzu. Es tritt Erwärmung ein und es bildet sich wieder eine weiße Substanz, aber Reduktion ist nicht zu bemerken. Biltz, welcher das Mengenverhältnis zwischen Quecksilber und Acetaldehyd nicht angibt, muß eine Mischung von 1 Tl. Acetaldehyd und 2 Tln. 2 n-Natronlauge anwenden, um die reduzierende Wirkung des Acetaldehydes auf Quecksilberoxyd zu zeigen. Wenn man aber diesen Versuch, den ich häufig wiederholt habe, ausführt, z. B. mit 0,5 g HgO, 5 ccm Acetaldehyd und 10 ccm 2 n-Natronlauge, so bekommt man eine stürmische Reaktion unter Erwärmung auf über 50°, wobei der Acetaldehyd ins Sieden kommt.

Digitized by Google

Nach $^1/_2$ Minute ist die Masse dunkel und es hat sich ein braunes Harz ausgeschieden, zwischen welchem man allmählich auch kleine Mengen von Quecksilber wahrnehmen kann. Das sind aber doch viel heftigere und gar nicht vergleichbare, überhaupt ganz andere Versuchsbedingungen wie das Zusammenbringen des Acetylenderivates mit Natronlauge, und dabei bleibt trotz der heftigen Reaktion und des großen Überschusses von Acetaldehyd die Reduktion an Geschwindigkeit hinter der Reaktion des Acetylenderivates noch bedeutend zurück. Nach alledem ist es ganz ausgeschlossen, daß das Schwarzwerden des Acetylenderivates mit Natronlauge von der Reduktionswirkung des Acetaldehydes herrührt. Liegt eine sekundäre Wirkung vor, so kann sie doch nicht von Acetaldehyd herrühren, sondern muß eine andere Ursache haben. Möglicherweise könnte aber Vinylalkohol als reduzierender Stoff hierbei auftreten (vgl. unten).

2. Indessen kann man die Frage, ob bei der Einwirkung von Natronlauge oder Ammoniak auf das fragliche Reaktionsprodukt das Schwarzwerden auf sekundäre Reduktion oder auf vorher schon vorhandenen Mercurogehalt der Substanz oder auf beide Ursachen zurückzuführen ist, offen lassen und doch zu einer Entscheidung kommen, wenn man das Verhalten gegen Salzsäure betrachtet. Es wird hierbei nicht die Substanz erst gelöst und dann reduziert, sondern ein Teil widersetzt sich hartnäckig der Auflösung und dieser ist mercurohaltig, wie auch Biltz zugeben muß. Wenn die Herren Biltz und Reinkober dieses Argument jetzt abschwächen wollen, indem sie, ohne bestimmte Mengen zu nennen, sagen, daß bei 1—2 Minuten dauerndem Kochen ein geringer Rest zurückbleibe, bei $^1/_4$—$^1/_2$stündigem Kochen dagegen alles in Lösung gehe, so stehen dem die früheren Angaben von Biltz entgegen. Hiernach mußte, um die Analyse von 0,9765 g durchzuführen, die Substanz mehrere Stunden mit Chlorwasserstoff

Digitized by Google

säure gekocht werden.[1]) Uns ist es überhaupt nicht gelungen, ohne Zusatz eines Oxydationsmittels die für die Analyse erforderliche Substanzmenge zu völliger Auflösung in Salzsäure zu bringen. Auch tritt mit fertig zugesetztem Acetaldehyd die Reduktion viel langsamer ein.

Biltz will also den Mercurogehalt des in Salzsäure unlöslichen Teiles darauf zurückführen, daß er durch die reduzierende Wirkung des freigewordenen Acetaldehyds erst entstehe. Hierbei verstrickt sich Herr Biltz aber in einen unlösbaren Widerspruch, *denn schon bei der Darstellung des Trichlormercuriacetaldehyds*, d. h. beim Einleiten von Acetylen in Quecksilberchloridlösung, wenn man also nach Biltz Angaben arbeitet, *bemerkt man alsbald ein reichliches Auftreten von Acetaldehyd*, während zugleich Salzsäure frei wird. Diese von mir beobachtete und hier noch nachzutragende Tatsache ist den Herren Biltz und Reinkober offenbar entgangen. Bei dem nach Biltz' Vorschrift Stunden dauernden Einleiten von Acetylen in die Quecksilberchloridlösung bleibt letztere daher lange Zeit in Berührung mit Acetaldehyd und dies muß, da ja Biltz und Reinkober selbst die reduzierende Wirkung von Acetaldehyd auf Quecksilberchlorid betonen, offenbar zur Folge haben, daß Mercuroverbindungen — sei es Calomel, sei es mercurohaltige organische Substanz — schon durch das Darstellungsverfahren selbst in das Reaktionsprodukt, den „Trichlormercuriacetaldehyd", hineinkommen, von denen dieses nicht befreit werden kann, weil es sich nicht umkrystallisieren läßt.

3. Biltz und Reinkober beklagen sich ferner, daß wir ihre Angaben über die Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung und die von Chlorwasser nicht diskutieren, wobei Jodoform und Chloral ebenso wie aus Acetaldehyd entstehen. Wir haben es in der Tat für

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4420 (1904).

Digitized by Google

überflüssig gehalten, diese Reaktionen zu diskutieren, da ihre völlige Belanglosigkeit für diesen Zusammenhang ohne weiteres aus der Tatsache folgt, daß die Einwirkung, z. B. durch 5—10 stündiges Schütteln mit Chlorwasser, unter Bedingungen erfolgt, wo aus dem „Trichlormercuriacetaldehyd" ohnehin Acetaldehyd entsteht und daher eben dieser also sekundär in die entsprechende Chlorverbindung übergeführt wird.

4. Biltz und Reinkober meinen, unsere Annahme, daß die Substanz mercurohaltig sei, müsse ein Auftreten von Chlor involvieren. Wir nehmen an, daß das Acetylenquecksilber noch $HgCl_2$ addiert, die entstehende Verbindung hierbei sogleich hydrolysiert wird und zugleich auch partielle Reduktion des Hydrolysierungsproduktes erfolgt. In dieser Interpretation ist für das Auftreten von Chlor gar kein Raum, wohl aber für das Auftreten von reduzierten Quecksilberverbindungen.

5. Biltz und Reinkober führen an, daß bei der Entstehung des Trichlormercuriacetaldehydes 3 Mol. HCl auf 1 Mol. des ersteren frei werden und daß damit ihre Formulierung „schlagend" bewiesen sei, insbesondere auch bewiesen sei, daß ihr Produkt kein einwertiges Quecksilber enthält. Die beiden Autoren sind im Irrtum Es geht daraus nur hervor, daß 3 Mol. $HgCl_2$ in Reaktion getreten sind. Aber die Art, wie dies geschehen. ist, ist keineswegs nur eindeutig in ihrem Sinne zu interpretieren, z. B. können durch Bildung von C_2Hg zunächst 2 HCl auftreten, das dritte Mol. HCl kann durch Hydrolyse eines angelagerten Mol. $HgCl_2$ entstehen, dessen Hydrolysierungsprodukt $Hg\langle^{OH}_{Cl}$ dann durch weitere Prozesse reduziert wird.

6. Biltz und Reinkober beschäftigen sich schließlich auch mit den Produkten, die wir durch Einwirkung von Phenylacetylen auf Quecksilberchlorid und -bromid erhalten haben. Wir waren zu dem Ergebnis gekommen, daß in den Reaktionsprodukten Anlagerungsverbindungen von Quecksilberoxychlorid und -bromid an Phenylacetylen

Digitized by Google

oder noch wahrscheinlicher an das Phenylacetylid des Quecksilbers vorliegen.

Gegen die Art nun, wie die Herren Biltz und Reinkober mit unseren Ergebnissen verfahren und sie — ohne jede experimentelle Begründung — vergewaltigen, muß lebhafter Protest erhoben werden. Unsere Substanzen werden in Trichlormercuriacetophenon, $C_6H_5COC(HgCl)_3$, und Dibrommercuriacetophenon,

$$C_6H_5COCH(HgBr)_2$$

umgedeutet. Unsere Analysen weichen aber von den für die Bruttoformel $C_8H_5OHg_3Cl_3$ zu berechnenden so sehr und so deutlich ab, daß diese nicht in Betracht kommen kann. So wurde für Kohlenstoff in 6 Analysen von 4 Präparaten im Mittel 13,5 Proz. gefunden bei geringer Abweichung aller Analysen vom diesem Mittel, während die Formel $C_8H_5OHg_3Cl_3$ 11,6 Proz. verlangt. Wir fanden also, daß auf ein Phenylacetylen $2^1/_2$ Atome Hg kommen, nicht 3 Hg, wie die Biltzsche Umdeutung verlangt. Dementsprechend wurde eine Entstehung von $2^1/_2$ Mol. HCl festgestellt, nicht von 3 Mol. HCl, wie es wiederum die Biltzsche Formulierung verlangen würde. Biltz und Reinkober meinen, der Unterschied sei „nicht sehr groß". Dagegen müssen wir uns verwahren, denn der Unterschied hätte bei den von uns zahlenmäßig angegebenen Versuchen eine Differenz von mehr als 10 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge bedeutet, da wir z. B. 59,5 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge bei der Titration verbrauchten.

7. Schließlich müssen wir noch folgendes feststellen: Wir haben bei der Zerlegung unserer durch Mercurierung von Phenylacetylen erhaltenen Produkte erhebliche Mengen von Phenylacetylen zurückgewonnen. Im einen Fall 1,9 g Phenylacetylen auf 1,4 g Acetophenon. Wir haben auch gezeigt, daß man Phenylacetylen nur dann bekommt, wenn man es rasch aus dem Spaltungsreaktionsgemisch entfernt, weil es sonst unter diesen Bedingungen ganz in Acetophenon umgewandelt wird, so daß man bei langsamem Operieren Phenylacetylen überhaupt

Digitized by Google

nicht fassen kann. Mit vollem Recht erblicken wir daher in der uns gelungenen Regenerierung beträchtlicher Mengen von Phenylacetylen den Beweis dafür, daß in den Quecksilberverbindungen echte Phenylacetylenderivate vorliegen. Biltz und Reinkober erledigen[1]) dieses für die Konstitutionsfrage *wesentlichste* Ergebnis unserer Versuche mit einer Zeile: *„letzteres* (d. h. die Entstehung von Phenylacetylen bei der Spaltung) *vermutlich unter Umkehrung der Bildungsumsetzung"*! Aus einem Trichloracetophenon, $C_6H_5COC(HgCl)_3$, kann aber unmöglich „durch Umkehrung der Bildungsumsetzung" Phenylacetylen entstehen und natürlich auch nicht aus dem Spaltungsprodukt, d. h. aus Acetophenon unter diesen Bedingungen. Wir können nicht umhin, diesen Mangel an Folgerichtigkeit in der Biltzschen Argumentation hervorzuheben.

8. Dem sogen. „Trichlormercuriacetaldehyd" fehlt ferner das hauptsächlichste Charakteristikum derjenigen Fälle von Mercurierung, in welchen man Ersatz von Wasserstoffatomen einer *gesättigten* Verbindung durch HgCl-Gruppen unter Entstehung von direkter Kohlenstoff-quecksilberbindung annimmt, nämlich, daß das Quecksilber fest gebunden ist und die gewöhnlichen Umsetzungen der normalen Quecksilberverbindungen mit Natronlauge, Ammoniak und Schwefelammonium nicht gibt. Denn die Substanz reagiert im Gegenteil mit den genannten Agentien sehr glatt.

9. Der Hauptgrund, weshalb Biltz für das Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberchlorid zu der Formel eines Trichlormercuriacetaldehyds kommt, ist offenbar der, daß die Substanz bei der Zerlegung mit Salzsäure Acetaldehyd liefert. *Der Substanz selbst fehlen aber alle charakteristischen Eigenschaften eines Aldehyds.* Sie besitzt, im Biltzschen Sinne gesprochen, kein Reduktionsvermögen, denn sonst müßte sie ja von der Darstellung her nur mit Mercuroverbindungen gemengt zu

[1]) a. a. O. S. 232 Zeile 3 von unten.

Digitized by Google

erhalten sein, was Biltz bestreitet. Reduktionsvermögen besitzt sie nach Biltz also nur, wo sie Acetaldehyd abspaltet. Sie läßt sich auch nicht zu Trichlormercuriessigsäure oxydieren.[1]) *Sie gibt selbst kein einziges der für einen Aldehyd charakteristischen Derivate*, z. B. weder ein Oxim noch ein Hydrazon.

Was nun schließlich die *wirkliche* Natur dieses Körpers angeht, so haben wir in Anbetracht aller dieser Gründe es früher als *wahrscheinlich* hingestellt, daß in der Trichlormercuriacetaldehyd genannten Substanz eine Anlagerungsverbindung des Quecksilberacetylids vorliege. Hierbei kam namentlich auch das Argument in Betracht, daß ein prinzipiell verschiedenes Verhalten von Phenylacetylen und Acetylen bei der Mercurierung unwahrscheinlich sei. Gleichzeitig haben wir aber auch auf die Zweifel hingewiesen, welche bezüglich der Einheitlichkeit der Substanz bestehen. So wurde von uns neu beobachtet, daß die Substanz bei der Zersetzung mit Schwefelammonium kleine Mengen von Acetylen liefert, was auch Biltz und Reinkober bestätigen. Man müßte nun annehmen, daß die Mengen von regeneriertem Acetylen nur deshalb so klein sind, weil dieses in dem Reaktionsgemisch gleich weiter umgewandelt wird, wenn die Formulierung als Derivat eines Acetylids den Charakter der Substanz ihrer Hauptmenge nach richtig veranschaulicht.

Indessen gibt es noch eine andere Möglichkeit, welcher ich auf Grund weiterer Beschäftigung mit den Mercurierungserscheinungen jetzt den Vorzug geben möchte. Diese meine neue Anschauung stützt sich auf eine Beobachtung über die Mercurierung des Phenylvinyläthers, $C_6H_5CH{=}CHOC_2H_5$. Hierbei wird nämlich eine Quecksilberanlagerungsverbindung erhalten, welche nach der Analyse ein Derivat des verseiften Phenyl-

[1]) Nach Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4426 (1904).

Digitized by Google

vinyläthers, also des Phenylvinylalkohols selbst ist, und zwar entspricht die Analyse der Formel

$$C_6H_5CH{=}CHOH.2HgClOH.$$

Bei der Zerlegung mit Salzsäure liefert diese Quecksilberverbindung glatt Phenylacetaldehyd, indem der in Freiheit gesetzte unbeständige Phenylvinylalkohol sich sofort in Phenylacetaldehyd umlagert. *Ich halte es hiernach jetzt für das Wahrscheinlichste, daß in dem „Trichlormercuriacetaldehyd" genannten Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Quecksilberchlorid eine Anlagerungsverbindung des Vinylalkohols,* $CH_2{=}CHOH$, vorliegt. Hierfür gibt es verschiedene Formulierungsmöglichkeiten, aber es wird durch die Unsicherheit über den einheitlichen Charakter der Substanz erschwert, sich für eine ganz genau bestimmte Formel zu entscheiden. Es kommt z. B. noch die Möglichkeit in Betracht, daß die Bruttoformel noch 1 O oder $^1/_2$ O bzw. H_2O mehr enthält als die Formel $C_2H_2OHg_3Cl_3$ angibt, was nur eine geringe Änderung für die Prozentzahlen bedeutet; ferner könnte der Mercurogehalt von einer Verunreinigung herrühren. Das Schwarzwerden der Substanz mit Natronlauge wäre dann neben einer beigemengten Mercuroverbindung der sekundären Reduktionswirkung von Vinylalkohol (nicht aber von Acetaldehyd, vgl. oben) zuzuschreiben.

Nach dieser Auffassung der Substanz als Derivat des Vinylalkohols ist sie also schon um eine Reaktionsphase vom Acetylen selbst abgerückt, nämlich um die Reaktionsphase der Wasseranlagerung. Diese Anschauung bietet meines Erachtens die größte Wahrscheinlichkeit, weil sie die Hauptreaktion der Substanz, die glatte Entstehung von Acetaldehyd, auf das einfachste erklärt. Hiernach läßt sich also die Reaktion des Quecksilberchlorids mit Phenylacetylen in der Phase *vor* der Wasseranlagerung festhalten, während beim Acetylen selbst das erste greifbare Produkt bereits Wasser addiert hat. Andererseits bleibt die Analogie dadurch gewahrt, daß bei ersterem ja ebenfalls die Wasseranlagerung unter

Digitized by Google

dem Einfluß von Quecksilbersalzen besonders leicht erfolgt und zu Acetophenon, $C_6H_5COCH_3$, führt.

Die Spaltung des Acetylenproduktes verläuft nun ganz analog wie die Spaltung der Quecksilberanlagerungsverbindungen des Phenylacetylens und des Äthylens. Aus letzteren beiden wird die ungesättigte Verbindung Phenylacetylen bzw. Äthylen abgespalten. Ganz analog wird hier aus der Quecksilberverbindung die *ungesättigte* Verbindung Vinylalkohol abgespalten, welche nur in diesem Spezialfall in Übereinstimmung mit bekannten Erfahrungen nicht selbst, sondern nur in der isomeren Form Acetaldehyd faßbar ist. Damit ist für die jetzt auch praktisch sehr wichtig gewordene Umwandlung von Acetylen in Acetaldehyd unter dem Einfluß von Quecksilbersalzen eine einleuchtende Vorstellung gewonnen.

Quecksilberverbindung des Phenylvinylalkohols.

(Nach Versuchen von Franz Mährlein.)

Als Material für die Herstellung dieser Verbindung diente der Phenylvinyläther, $C_6H_5CH{=}CHOC_2H_5$, welcher nach den Angaben von Nef[1]) bereitet war. Siedep. 108 bis 120° unter 13—16 mm Druck. Er war frei von Phenylacetylen.

6 g Phenylvinyläther wurden zu einer Lösung von 38 g Mercuriacetat (3 Mol.) in 340 ccm Wasser gegeben und die Mischung unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche auf 50° erwärmt. Nach 2 Stunden goß man die erkaltete Flüssigkeit in eine 10prozentige Kochsalzlösung, wobei sich ein rein weißer Niederschlag in beträchtlicher Menge abschied. Das Filtrat enthielt noch Quecksilberoxydsalz in reichlicher Menge. Das abgesaugte und mit Wasser bis zum Verschwinden der Quecksilberreaktion gewaschene Produkt wurde auf Ton im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute an völlig trockener Substanz beträgt etwa 85 Proz.

[1]) Diese Annalen 308, 270 (1899).

Digitized by Google

der nach der Zusammensetzung des Produktes zu erwartenden.

Im Röhrchen erhitzt, beginnt die trockene Substanz bei etwa 120° teilweise zu schmelzen, bei starkem Erhitzen über freier Flamme zersetzt sie sich ziemlich heftig. Sie ist in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslich oder sehr schwer löslich, in Eisessig etwas leichter löslich, in Sprit und organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich.

Von verdünnter Natronlauge wird sie in der Kälte nicht verändert, auch beim Erwärmen nur sehr langsam grau; mit Ammoniak wird sie in der Kälte kaum, beim Erwärmen langsam grau; mit Schwefelammonium reagiert sie auch in der Kälte rasch unter Grauwerden. Diese Reaktionen werden durch Benetzungsschwierigkeiten stark beeinflußt. Befeuchtet man die Substanz vorher mit Alkohol, so wird sie mit Natronlauge und Ammoniak auch in der Kälte ziemlich rasch grau.

Beim Erhitzen mit Salzsäure wird Phenylacetaldehyd erhalten. Um dieses Spaltungsprodukt fassen zu können, ist es notwendig, dasselbe aus dem Reaktionsgemisch sogleich zu entfernen, was durch sofortiges Einleiten von Wasserdampf nach dem Übergießen mit Salzsäure bewirkt wurde. Wird die Substanz dagegen zunächst einige Zeit mit Salzsäure gekocht und dann erst mit Wasserdampf destilliert, so geht neben etwas Phenylacetaldehyd auch eine geringe Menge eines in der Vorlage erstarrenden Körpers über, welcher bei etwa 80° schmilzt. Die Hauptmenge der organischen Substanz bleibt aber dann im Zersetzungsgefäß zurück in Gestalt eines quecksilberhaltigen Harzes. Das bei sofortigem Einleiten von Wasserdampf neben etwas metallischem Quecksilber in reichlicher Menge übergehende Öl, welches den Geruch des Phenylacetaldehydes besitzt, wurde mit Äther gesammelt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers destillierte es größtenteils zwischen 75 bis 108° unter 18 mm Druck. Es reduziert ammoniakalische

Digitized by Google

Silberlösung. Zur Identifizierung wurde ein Teil in das Oxim übergeführt, welches nach Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem Oxim des Phenylacetaldehydes identisch war.

0,3794 g gaben 0,2155 CO_2 und 0,0331 H_2O.
0,2650 g „ 0,1523 CO_2 „ 0,0200 H_2O.
0,6248 g „ 0,2884 AgCl.
0,6999 g „ 0,3102 AgCl.
0,5416 g „ 0,2380 AgCl.
0,5692 g „ 0,4209 HgS.
0,6110 g „ 0,4572 HgS.
0,5012 g „ 0,3766 HgS.

Die Halogenbestimmung wurde durch Glühen mit CaO ausgeführt. Für die Quecksilberbestimmung wurde die Substanz mehrere Stunden mit einer Mischung von 20prozentiger Salzsäure und 3prozentigem Wasserstoffsuperoxyd erwärmt, bis zur völligen Auflösung.

	Ber. für $C_8H_{10}O_3Hg_2Cl_2$	Gef.		
C	15,34	15,49	15,68	
H	1,61	0,98	0,84	
Hg	64,06	63,75	64,50	64,77
Cl	11,32	11,42	10,96	10,87

Das Produkt erweist sich somit als Anlagerungsverbindung von Phenylvinylalkohol an Quecksilberoxychlorid,

$$C_6H_5CH{=}CHOH.2HgOHCl.$$

(Geschlossen den 24. August 1918.)

Digitized by Google

[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

Untersuchungen über die cyclischen Acetonbasen;

von *C. Harries.*

(Eingelaufen am 5. Mai 1918.)

Bei den Untersuchungen[1]) über die cyclischen Acetonbasen, welche mich schon vor ungefähr 20 Jahren beschäftigt haben, verfolgte ich mehrere Ziele, nämlich einmal, die eigentümlichen Isomerieverhältnisse aufzuklären, die sich bei den Einwirkungsprodukten von Schwefelkohlenstoff auf die beiden stereoisomeren p-Aminotrimethylpiperidine gezeigt hatten, sodann auf synthetischem Wege kondensierte Ringe mit Paraverkettung darzustellen, hierfür erschien es besonders aussichtsreich, von dem α,p-Aminotrimethylpiperidin wegen seiner günstigen sterischen Konfiguration auszugehen, endlich die Reaktionen, welche R. Willstätter bei seinen Arbeiten über die Tropaalkaloide aufgefunden hatte, auf die beiden dem Tropin und ψ-Tropin ähnlichen Vinyldiacetonalkamine anzuwenden.

Die Ergebnisse der unter diesen Gesichtspunkten von mir ausgeführten Versuchsreihen sind bisher nur unvollständig veröffentlicht worden.[2]) Eine Anzahl davon sind in Dissertationen von Schülern niedergelegt. Es sind dies die folgenden:

Bernhard Schellhorn, Inaug.-Diss. Berlin 1897.
Erich Groschuff, Inaug.-Diss. Berlin 1901.[3])

[1]) Über die Oxime der cyclischen Acetonbasen und das p-Aminotrimethylpiperidin. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 521 (1896).

[2]) Über stereochemische Untersuchungen in der Piperidinreihe. Diese Annalen 294, 336 (1897). Über einige Tropeine der Triacetonaminreihe. Diese Annalen 296, 328 (1897).

[3]) Teilweise publiziert Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2974 (1901).

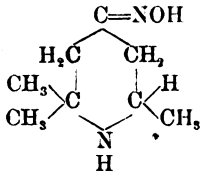
Digitized by Google

Arthur Zart, Inaug.-Diss. Berlin 1903.
August Baudrexel, Inaug.-Diss. Kiel 1908.
Herbert Thoerl[1]) 1914.

Ich habe bisher mit ihrer Zusammenstellung gezögert, da es sich im Laufe der Zeit als nötig erwies, eine Reihe von Beobachtungen zu kontrollieren. Meinen Assistenten Dr. Heinrich Hohenemser (1909), Dr. Ludwig Klebahn (1915) und Dr. Reinhold Haarmann (1916), danke ich auch an dieser Stelle herzlich für ihre treffliche Hilfe bei dieser Nachprüfung.

Nachträge zu den stereochemischen Untersuchungen in der Piperidinreihe.

Für die stereochemischen Untersuchungen war das asymmetrische *Vinyldiacetonaminoxim* Ausgangsmaterial



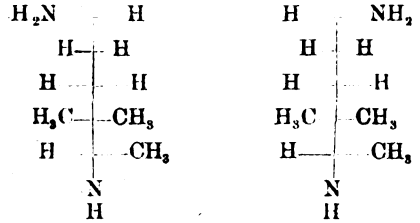
Dieses liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Kälte das α,p-Aminotrimethylpiperidin, während mit Natrium und Amylalkohol in der Siedehitze ein isomeres β,p-Aminotrimethylpiperidin gewonnen wird.

Besonders charakteristisch unterscheiden sich die beiden p-Aminotrimethylpiperidine in ihrem Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff (Hofmannsche Reaktion) voneinander. Das α-Amin bildet damit zunächst ein leicht lösliches Thiocarbaminat, welches sich beim Kochen mit Wasser in ein schwer lösliches, gut krystallisierendes Isomeres umlagert. Wird dieses in wäßriger heißer Lösung mit Quecksilberchlorid zersetzt, so kann ein Produkt isoliert werden, welches zwar die Zusammensetzung des erwarteten Senföls $HN:C_8H_{15}.NCS$, aber nicht

[1]) Thoerl wurde durch den Kriegsausbruch an der Promotion verhindert.

Digitized by Google

dessen Eigenschaften besitzt, indem es z. B. keine alkalische Reaktion anzeigt, wie es ein Körper mit freier Imingruppe hätte tun müssen. Infolgedessen wurde angenommen, daß die Senfölgruppe intramolekular mit dem Imin zu einem inneren Thioharnstoff zusammengetreten sei. Von dem β-Amin ließ sich nur ein Thiocarbaminat gewinnen, und dieses konnte auch nicht in eine analoge schwefelhaltige Verbindung durch Quecksilberchlorid umgewandelt werden. Für diese Befunde ließen sich damals zweierlei Erklärungen aufstellen: erstens kann bei dem α-Amin die Aminogruppe eine nähere Stellung zu dem Imin als bei dem β-Amin einnehmen, wodurch sich der leichtere intramolekulare Ringschluß bei der ersteren ergeben würde. Zweitens können unter Annahme normaler Cis-trans-Isomerie sogenannte sterische Hinderungen vorliegen, wie sich bei der Betrachtung der Formeln in der Projektion von der Seite ergibt.



Transform: α-Amin Cisform: β-Amin.

Man sieht, daß sich bei der α-Form neben dem Methyl ein Wasserstoff auf der der Aminogruppe zugekehrten Seite befindet, bei der β-Form aber zwei Methyle vorhanden sind. Letztere könnten einer Verknüpfung der Senfölgruppe mit der Imingruppe zu einem inneren Harnstoff im Wege stehen. Hierbei war aber noch keine Erklärung für die eigentümliche Isomerie der Thiocarbaminate gegeben.

Für diese Isomerie kamen mehrere Möglichkeiten in Betracht. Man hätte annehmen können, daß der Schwefelkohlenstoff zunächst an die Imingruppe getreten

Digitized by Google

wäre, während dann beim Kochen mit Wasser eine Umlagerung desselben nach der Amingruppe vor sich ginge

$$HS.SCN:C_5H_{15}.NH_2 \rightarrow HN:C_5H_{15}NH.CS.SH.$$

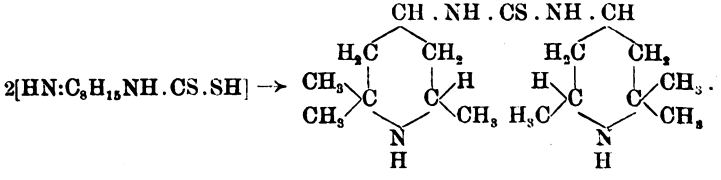
Dies ließ sich aber durch das Experiment entscheiden. Nach Ehrenberg[1]) reagieren Thiocarbaminate der einfachen Piperidinbasen mit Jod unter Bildung gut krystallisierter Polysulfide.

Z. B. Piperidindithiocarbaminsaures Piperidin, $C_5H_{10}:NCSSHNHC_5H_{10}$, liefert $(C_5H_{10}:NCS)_2S_2$.

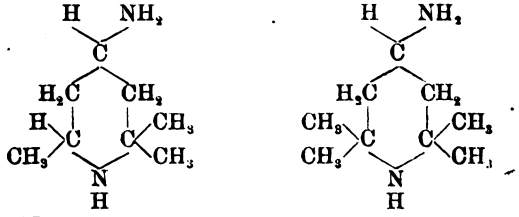
Entsprechend hätte das α,a-Dithiocarbaminat aus dem α,p-Aminotrimethylpiperidin dann eine Verbindung der folgenden Formel bilden müssen:

$$HS_2C.N:C_5H_{15}.NH_2 \rightarrow (SCN.C_5H_{15}NH_2)_2S_2.$$

Dies ist aber nicht der Fall. Man erhält vielmehr aus den beiden Dithiocarbaminaten des α,p-Aminopiperidins zwei isomere Thioharnstoffe, indem aus 2 Molekülen Dithiocarbaminat 1 Mol CS_2 + 1 Mol SH_2 herausgespalten wird, daneben werden bei der α,b-Form gewisse Mengen des Esothioharnstoffes erzeugt. Daher ist es wahrscheinlich, daß den Di-p-trimethylpiperidinthioharnstoffen folgende Formel zukommt:



Analoge Körper, aber nur in einer Form, lassen sich vom β-Aminotrimethylpiperidin und von dem Aminotetramethylpiperidin, vom Triacetonaminoxim abstammend, gewinnen



[1]) Journ. prakt. Chem. (2) **26**, 129 (1882).

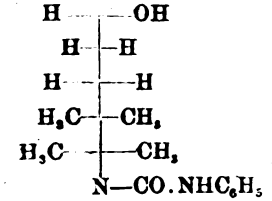
Digitized by Google

Bei den beiden letzteren Aminen konnte hierbei aber nicht, wie schon erwähnt, das Auftreten von senfölartigen Verbindungen noch von inneren Thioharnstoffen wie beim α,p-Aminotrimethylpiperidin beobachtet werden.

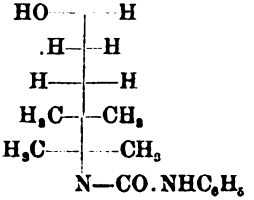
Für die oben angegebene Konstitution dieser Thioharnstoffe spricht ferner, daß sie zwar alkalisch reagieren und schön krystallisierende Salze bilden, aber mit Phenylsenföl und ähnlichen Reagenzien nicht in Reaktion treten. Da sich die beiden aus dem α,p-Aminotrimethylpiperidin gewonnenen Thioharnstoffe in dieser Beziehung ganz gleich verhalten, so kommt man zur Annahme, daß sieselbst wie auch die beiden Thiocarbaminate, aus denen sie entstehen, stereoisomer zueinander sind. Beide Thiocarbaminate sind durch Addition des Schwefelkohlenstoffs an die Aminogruppe entstanden und das bei der Zersetzung mit Jod sich bildende Thiocarbonyl —CS— verknüpft zwei Aminogruppen von zwei Molekülen p-Aminotrimethylpiperidin. Die Iminogruppen sind dagegen nicht in Reaktion getreten.

Solche Stereoisomerien bei Harnstoffderivaten der Triacetonaminreihe sind schon anderweitig beobachtet worden. Ich erinnere hier an einen Befund von E. Groschuff[1]), welcher zeigte, daß aus dem symmetrischen Triacetonalkamin zwei Phenylharnstoffe durch Behandlung mit Phenylisocyanat erhalten werden, die sich nur durch ihre verschiedene Löslichkeit und die Schmelzpunkte unterscheiden.

Diese Isomerie wurde damals im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Hypothese als syn- und anti-Form in folgender Weise gedeutet:



Syn-Form



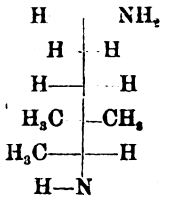
Anti-Form

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2974 (1901).

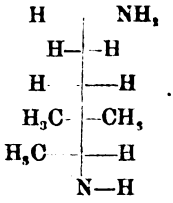
Digitized by Google

Das Wasserstoffatom der Imingruppe muß nach dieser Annahme aus der Ebene des Piperidinrings heraustreten und die Isomerie verursachen.

Wenn man diese Art der Erklärung auf die Isomerieverhältnisse bei den Aminotrimethylpiperidinen überträgt, so erhält man bei dem α-Aminotrimethylpiperidin selbst folgende beiden Formelbilder:

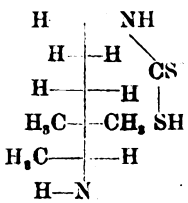


α,a, N: labil

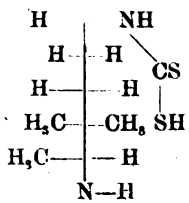


α,b, N: stabil

Obwohl sich diese Isomeren nicht beobachten ließen, kann man die Annahme machen, daß sich doch die beiden α,a- und α,b-Dithiocarbaminate von ihnen ableiten:



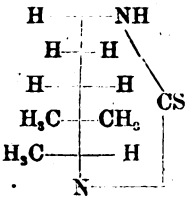
α,a-Thiocarbaminat
N: labil, Schmelzp. 144—145°



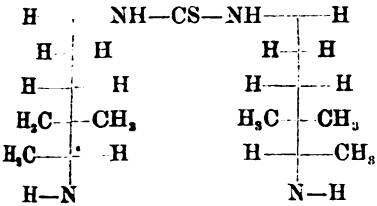
α,b-Thiocarbaminat
N: stabil, Schmelzp. 187—188°

Hieraus würde sich erklären, warum das α-b-Dithiocarbaminat bei der Zerlegung mit Quecksilberchlorid oder alkoholischer Jodlösung leicht den inneren Thioharnstoff bildet, andererseits aber auch ein Grund dafür zu erkennen sein, daß die beiden Dithiocarbaminate mit Jod zwei verschiedene Thioharnstoffe liefern. Für diese drei Körper würden dann folgende räumliche Formulierungen zu erörtern sein:

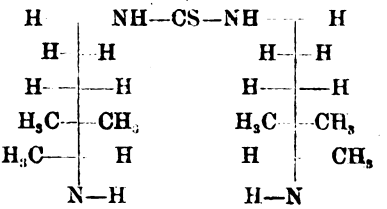
Digitized by Google



Esothioharnstoff, Schmelzp. 77°.



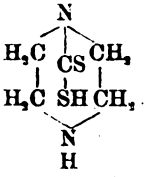
α,a-Thioharnstoff, Schmelzp. 206°.



α,b-Thioharnstoff, Schmelzp. 199—200°.

Die Frage aber, warum beim β,p-Aminotrimethylpiperidin keine analogen Isomerieverhältnisse auftreten, obgleich bei ihm die Möglichkeit dafür in ähnlicher Weise vorhanden ist, läßt sich ohne weiteres nicht beantworten, und darum ist die gegebene Erklärung, welche die Isomerie auf die Wasserstoffatome des Stickstoffs zurückführt, noch nicht bewiesen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf eine ältere Bemerkung von Ladenburg[1]) zurückkommen. Dieser Forscher meinte (1897), daß kondensierte Ringe mit Paraverkettung nicht existieren und daß die Konstitution des Esothioharnstoffs in der von mir angegebenen Weise nicht genügend begründet sei. Er stützt sich dabei auf einen eignen Versuch, bei welchem es ihm nicht gelang, aus dem Dithiocarbaminat des Piperazins Schwefelwasserstoff



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30. 1587 (1897).

Digitized by Google

abzuspalten und einen inneren Thioharnstoff zu erzeugen. Nun sind nach meiner Meinung Piperazin und p-Aminotrimethylpiperidin in dieser Richtung gar nicht miteinander zu vergleichen, da ersteres eine bisekundäre Base, letzteres aber eine primär-sekundäre Base ist. Als Zwischenprodukt muß man natürlich das Senföl annehmen, welches sich dann sofort in den inneren Thioharnstoff umlagert. Eine solche Senfölbildung ist aber bei dem Dithiocarbaminat des Piperazins ausgeschlossen. Das Dithiocarbaminat des Äthylendiamins dagegen, bei dem man doch auch eine Senfölbildung erwarten sollte, geht sehr leicht in den cyclischen Thioharnstoff über, ohne daß man das Auftreten eines Senföls beobachten könnte. Aus den sehr ähnlichen Eigenschaften der beiden vom Äthylendiamin und p-Aminopiperidin abstammenden Thioharnstoffe habe ich auf die Konstitution des letzteren Rückschlüsse gezogen und ihn als inneren Thioharnstoff angesprochen. Darauf hinzuweisen ist noch, daß weder die Dithiocarbaminate des β,p-Aminotrimethylpiperidins noch des Aminotetramethylpiperidins (aus Triacetonamin) analoge Körper liefern. Hätte der Körper $C_9H_{16}CN_2S$, aus dem Dithiocarbaminat des α,p-Aminotrimethylpiperidins bereitet, aber noch die Natur eines Senföls, die, wie Ladenburg meint, nur durch die vorhandene Imingruppe in ihren Eigenschaften verdeckt wäre, so wäre nicht einzusehen, warum das β-Aminotrimethylpiperidin und das Aminotetramethylpiperidin nicht auch solche Senföle bilden könnten.

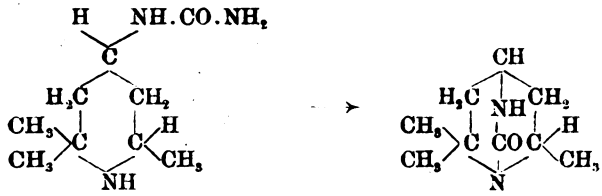
Heutzutage bezweifelt wohl niemand mehr, daß kondensierte Ringe mit Paraverkettung existenzfähig sind, und die von mir seinerzeit angenommene Konstitution ist nicht von dieser Frage prinzipiell abhängig.

Über weitere Versuche zur Darstellung von Derivaten des α,p-Aminotrimethylpiperidin mit Paraverkettung.

Ich habe zahlreiche Versuche angestellt, vom α-Aminotrimethylpiperidin ausgehend, welches dazu besonders ge-

Digitized by Google

eignet erschien, andere Paraverkettungen der Amino- mit der Imingruppe herzustellen. Unter diesem Gesichtspunkt sind die Arbeiten von Zart, Baudrexel und Thoerl zumeist ausgeführt worden. Es ist aber, wie vorweg bemerkt sein mag, nicht in einem einzigen Falle gelungen, eine Kondensation zur Parabrücke zu verwirklichen. Zart hat die Harnstoffe der α,β-Aminotrimethylpiperidine bereitet und versucht, durch Ammoniakabspaltung zu einem inneren Harnstoff zu gelangen.

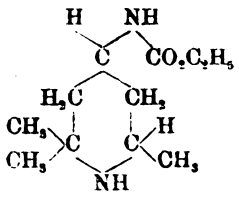


Dies glückte jedoch nicht, sondern es bildete sich z. B. beim Erhitzen ein Di-p-trimethylpiperidinharnstoff

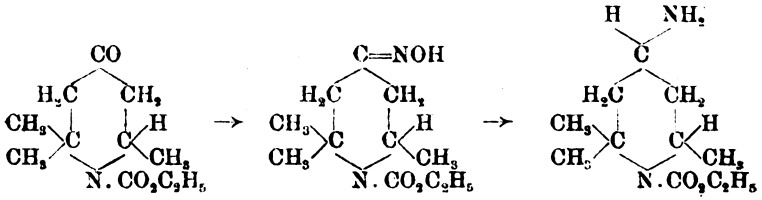
$$2HN{:}C_8H_{15}.NH.CONH_2 \rightarrow HN{:}C_8H_{15}.NH.CO.NH.C_8H_{15}{:}NH\,.$$

Baudrexel ließ, um diesen inneren Harnstoff zu gewinnen, gelbes Quecksilberoxyd auf den Esothioharnstoff vom Schmelzp. 77° einwirken. Derselbe wird hierbei in wäßriger Lösung sehr leicht entschwefelt, dabei findet aber ein weitergehender Zerfall statt, als Endprodukt konnte nur α,p-Aminotrimethylpiperidin isoliert werden. Mit Silbernitrat findet ebenfalls Entschweflung statt, und es wird das Nitrat des α,p-Aminotrimethylpiperidins gebildet. Daraus geht hervor, daß diese Verbindung sehr wenig stabil ist. Baudrexel ließ dann Thiophosgen auf α,p-Aminotrimethylpiperidin einwirken, hier erhielt er ein Gemenge von Thioharnstoffen, die, nach ihrem hohen Schmelzpunkt, durch Zusammentritt zweier Moleküle der Base entstanden sind und mit den vorher beschriebenen Di-p-trimethylthioharnstoffen identisch sind. Auch aus dem α,p-Trimethylpiperidincarbaminsäureester ließ sich der innere Harnstoff durch Alkoholabspaltung nicht

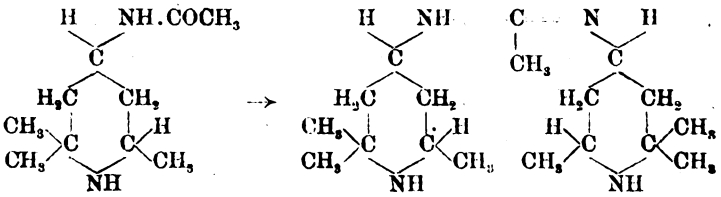
Digitized by Google



gewinnen. Daher wurde nochmals ein Versuch unternommen, auf einem andern Wege zu dem Esoharnstoff zu gelangen. Thoerl ging dazu vom Vinyldiacetonamin selbst aus, stellte daraus den Carbaminester her, führte diesen Körper in das Oxim und durch Reduktion in saurer Lösung in das α-Amin über. Aber auch hier ließ sich bisher eine Paraverkettung nicht bewerkstelligen.



Versuche, welche sich damit beschäftigten, aus den Formyl- bzw. Acetylbasen Anhydrobasen mit Paraverkettung zu erzeugen, schlugen ebenfalls fehl. Man erhielt vielmehr Anhydrobasen, welche durch Zusammentreten zweier Moleküle Amin entstanden sind:

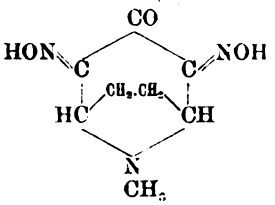


Ich sehe diese Versuche noch nicht als abgeschlossen an, es erscheint mir aus gewissen Beobachtungen sogar wahrscheinlich, daß bei richtiger Leitung der Versuchsbedingungen doch noch die gewünschten Paraverkettungen erzielt werden könnten.

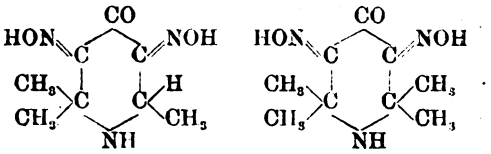
Digitized by Google

Über vergleichende Versuche zwischen den cyclischen Acetonbasen und dem Tropinon in bezug auf die Reaktionsfähigkeit der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppen.

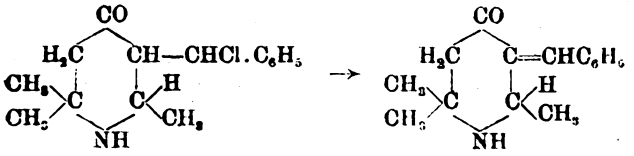
Willstätter[1]) hat gezeigt, daß Tropinon mit Amylnitrit und Eisessig-Salzsäure eine Dioximidoverbindung



liefert. Entsprechend lassen sich aus Vinyldiacetonamin und Triacetonamin, wie Groschuff zeigen konnte, die Verbindungen herstellen:



Dagegen verhält sich das Vinyldiacetonamin bei der Kondensation mit Benzaldehyd verschieden vom Tropinon, von dem Willstätter eine Dibenzalverbindung bereiten konnte. Das Vinyldiacetonamin reagiert nach Versuchen von H. Thoerl mit Benzaldehyd beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas unter Bildung des Hydrochlormonobenzalvinyldiacetonamins, aus dem sich durch Behandlung mit Kaliumcarbonat die freie Monobenzalverbindung gewinnen läßt.



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2685 (1897).

Digitized by Google

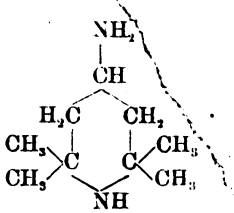
Nachträge zu den stereochemischen Untersuchungen in der Piperidinreihe.[1])

I. Über das p-Aminotetramethylpiperidin:

von *Bernhard Schellhorn.*[2])

Das Auftreten von zwei stereoisomeren p-Aminotrimethylpiperidinen bei der Reduktiou des Vinyldiacetonaminoxims wurde darauf zurückgeführt, daß das Molekül des Aminotrimethylpiperidins zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Demnach mußte beim Triacetonaminoxim, welches symmetrisch gebaut ist, sowohl bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in der Kälte, wie mit Natrium und Amylalkohol in der Wärme nur ein p-Aminotetramethylpiperidin entstehen. Dies ist auch der Fall, wie durch die Identität der Acetylverbindung des nach beiden Methoden dargestellten Amins bewiesen wird.

p-Aminotetramethylpiperidin,



I. Reduktion mit Zink und Salzsäure.

20 g nach bekannter Methode[3]) dargestelltes Triacetonaminoxim werden in 75 ccm siedendem Alkohol gelöst, dazu 25 ccm Wasser, 100 g Zinkstaub und 250 ccm kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure, letztere in kleinen Portionen gegeben. Während der Reduktion wird die Mischung durch gute Kühlung auf etwa +5° gehalten. Ist alle Salzsäure eingetragen, so läßt man das Ganze etwa 3 Stunden stehen, wobei man Sorge trägt, die Reduktion durch häufiges Umschütteln zu befördern. Zum

[1]) a. a. O.

[2]) Auszug aus der Inaug.-Diss. Berlin, 1897.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 522 (1896).

Digitized by Google

Schluß wird auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wird mit Natronlauge übersättigt, die abgeschiedene Base mit Wasserdampf abgetrieben und das Destillat mit konz. Salzsäure eingedampft. Das Chlorhydrat wird mit Natronlauge übersättigt und die ausgeschiedene Base im Vakuum überdestilliert.

Die freie Base siedet, nach zweimaligem Destillieren über Bariumoxyd, unter 7 mm Druck bei 79°. Sie bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, welche in der Kältemischung zu prächtigen, blättrigen Krystallen erstarrt, die bei 16—18° wieder schmelzen.

Behandelt man 1 g Aminotetramethylpiperidin mit derselben Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und dampft die überschüssige Essigsäure ab, so erhält man in annähernd quantitativer Ausbeute das essigsaure Salz der Acetylverbindung, welche, aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, den Schmelzp. 205° zeigt.

II. Reduktion mit Natrium und Amylalkohol.

27 g Triacetonaminoxim, in 400 g Amylalkohol heiß gelöst, werden mit 33 g metallischem Natrium in kleineren Stücken nach und nach versetzt, wobei man das Ganze in tüchtigem Sieden erhält. Wenn alles Natrium gelöst ist, gießt man das Gemisch noch heiß in die gleiche Menge kalten Wassers, hebt die amylalkoholische Schicht ab und schüttelt dieselbe 3—4 mal mit dem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure durch. Die wäßrigen und sauren Lösungen werden vereinigt und eingedampft, dabei hinterbleibt ein hygroskopisches Salz. Zur weiteren Reinigung übersättigt man den Rückstand mit Natronlauge und destilliert die Base im Dampfstrome. Das Destillat wird wieder mit Salzsäure eingedampft. Das feste Chlorhydrat wird mehrfach umkrystallisiert und darnach daraus die Base in Freiheit gesetzt. Dieselbe besitzt die gleichen Eigenschaften, wie das nach der ersten Methode erhaltene Aminopiperidin. Behandelt man sie mit Essigsäureanhydrid, so erhält man dasselbe

Digitized by Google

essigsaure Salz des Acetaminotetramethylpiperidins vom Schmelzp. 205°, wie bei der Reduktion in der Kälte. Die beiden Aminopiperidine sind also identisch.

Chlorhydrat des p-Aminotetramethylpiperidins.

$C_9H_{20}N_2$, 2HCl.

Das Chlorhydrat ist in unreinem Zustande stark hygroskopisch; bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther verliert es diese Eigenschaft.

1 g wird von 8,5 g siedendem Alkohol aufgenommen, in Äther ist das Chlorhydrat unlöslich, der Schmelzpunkt liegt sehr hoch.

0,2342 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2871 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{20}N_2$, 2HCl	Gef.
Cl	31,00	30,31

Bromhydrat des p-Aminotetramethylpiperidins,

$C_9H_{20}N_2$, 2HBr.

Da mehrere Chlorbestimmungen des Chlorhydrats das gleiche ungenaue Resultat gaben, wurde aus demselben die Base in Freiheit gesetzt, im Vakuum destilliert und mit Bromwasserstoffsäure zur Trockne gedampft. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther wurde analysiert.

I. 0,3507 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,4129 AgBr.
II. 0,3446 g, „ 100° „ „ 0,4230 CO_2 und 0,2123 H_2O.
III. 0,1403 g gaben 10,3 ccm Stickgas bei 16° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{20}N_2$, 2HBr	Gef. I	Gef. II	Gef. III
Br	50,31	50,10	—	—
C	33,96	—	33,47	—
H	6,92	—	6,85	—
N	8.80	—	—	8,64

Essigsaures Salz des Acetaminotetramethylpiperidins.

Das essigsaure Salz, welches man beim Behandeln von Aminopiperidin mit Essigsäureanhydrid schön krystallinisch erhält, ist in Wasser leicht, in Äther schwer

Digitized by Google

löslich. 1 g löst sich in 1,7 g abs. Alkohol. Aus Alkohol-Äther umkrystallisiert zeigt es den Schmelzp. 205°. Durch das Trocknen im Vakuum wird der Körper schwer löslich in Alkohol, er löst sich dann erst nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser.

Acetaminotetramethylpiperidin,

$HNC_9H_{17}NH.CO.CH_3$.

Zur Darstellung der freien Acetylverbindung wird das essigsaure Salz in wenig Wasser gelöst, beim Übersättigen mit Natronlauge scheidet sich die freie Acetylverbindung krystallinisch aus. Dieselbe wird im Vakuum getrocknet und zur Reinigung destilliert. Der Körper siedet unter 6—8 mm Druck bei 161—163°. Das Destillat wird bald nach dem Erkalten, besonders im Vakuumexsiccator, wieder krystallinisch. In Wasser und Alkohol ist die Substanz leicht, in Äther schwer löslich. Aus Äther krystalliert sie in schönen Pyramiden. Dieselben erweichen bei 100° und schmelzen bei 120°.

0,1743 g, im Vakuum getrocknet, gaben 21,1 ccm Stickgas bei 18° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{22}N_2O$	Gef.
N	14,14	14,06

Einwirkung
von salpetriger Säure auf p-Aminotetramethylpiperidin.
Triacetonalkamin,

$$HNC_9H_{17}NH_2 + HNO_2 \rightarrow HNC_9H_{17}OH + 2N + H_2O.$$

3 g freie Base werden nach Vorschrift von Harries[1]) in 50 ccm Wasser und 8 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in wenig Wasser unter Kühlung versetzt. Hierauf kocht man so lange, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, läßt erkalten und übersättigt mit starkem Alkali. Das ausgeschiedene Alkamin hat nach dem Umkrystallisieren den Schmelzp. 128° und ist identisch mit dem bereits bekannten, durch Re-

[1]) Diese Annalen 294, 368 (1897).

Digitized by Google

duktion des Triacetonamins erhaltenen Triacetonalkamin von gleichem Schmelzpunkt.

Verhalten
des p-Aminotetramethylpiperidins gegen Schwefelkohlenstoff.

Thiocarbaminsaures Aminotetramethylpiperidin,
$HNC_9H_{17}NHCSSH.H_2NC_9H_{17}NH$.

4,9 g über Bariumoxyd destilliertes Aminopiperidin wurden im gleichen Volumen Äther gelöst und dazu unter Kühlung eine Lösung von 1,5 g Schwefelkohlenstoff in Äther gegeben. Das Gemisch erstarrt nach kurzer Zeit zu einem weißen Krystallbrei, welcher abfiltriert und mit Äther gewaschen wird.

Ausbeute: 5 g eines Körpers vom Schmelzp. 154°.

1 g desselben löst sich in 70—80 g siedenden Wassers, nach dem Abkühlen krystallisiert langsam eine Substanz aus, welche bei 205° unter Zersetzung schmilzt.

Um das Thiocarbaminat vom Schmelzp. 154° sofort analysenrein zu erhalten, ist es notwendig, etwas weniger als die für ein Molekül Schwefelkohlenstoff berechnete Menge zu nehmen, da sonst zugleich ein Körper mit größerem Schwefelkohlenstoffgehalt entsteht.

I. 0,2065 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,4430 CO_2 und 0,2026 H_2O.
II. 0,1610 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei 16° und 755 mm Druck.
III. 0,1857 g „ 0,2210 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_9H_{20}N_2)_2CS_2$	Gef. I	II	III
C	58,76	58,52	—	—
H	10,32	10,90	—	—
N	14,43	—	14,02	—
S	16,49	—	—	16,49

Monothiocarbaminat, $C_9H_{20}N_2.CS_2$.

Läßt man unter denselben Bedingungen, wie beim ersten Versuch, 1 Mol. Schwefelkohlenstoff und 1 Mol. Aminopiperidin aufeinander wirken, so erhält man gleichfalls einen krystallinischen Körper, der jedoch erst bei 180° schmilzt.

Digitized by Google

Aus 2,1 g Aminopiperidin und 1,1 g Schwefelkohlenstoff werden 2,7 g Thiocarbaminat erhalten.

1 g der Substanz löst sich in 70—80 Teilen siedenden Wassers; das aus demselben langsam krystallisierende Produkt hat den Schmelzp. 205° und ist identisch mit dem durch Umkrystallisieren des ersten Thiocarbaminats $(C_6H_{20}N_2)_2CS_2$ erhaltenen Körper vom Schmelzp. 205°.

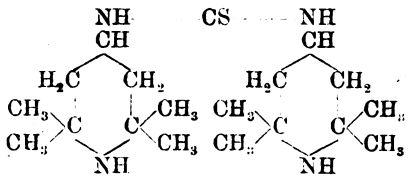
I. 0,1723 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,3285 CO_2 und 0,1377 H_2O.

II. 0,1834 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 17° und 762 mm Druck.

	Ber. für $(C_9H_{19}N_2)CS_2H$	Gef. I	Gef. II
C	51,72	52,00	—
H	8,62	8,86	—
N	12,07	—	12,31

Zerlegung des dithiocarbaminsauren p-Aminotetramethylpiperidins mit Jod.

Di-p-tetramethylpiperidylthioharnstoff,



4 g des dithiocarbaminsauren Aminopiperidins vom Schmelzp. 180° wurden in siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 1,8 g Jod versetzt. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde das krystallinisch zurückbleibende jodwasserstoffsaure Salz mit heißem Wasser aufgenommen und von ausgeschiedenem Schwefel durch Filtration befreit. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in zwei Krystallformen — sternförmig gruppierten Stäbchen und kurzen Prismen — aus. Der Schmelzpunkt liegt über 280°. Versetzt man die wäßrige Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes mit Natriumcarbonat, so erhält man einen in langen Stäbchen krystallisierenden

Digitized by Google

Körper, der in Wasser und Äther schwer löslich ist und sich aus abs. Alkohol gut umkrystallisieren läßt.

1 g des Thioharnstoffs löst sich in 3,4 g abs. Alkohol, krystallisiert daraus in schönen, dreieckigen, an den Ecken abgestumpften Tafeln vom Schmelzp. 170°. Der Thioharnstoff wird von Alkali auch beim Kochen absolut nicht aufgenommen.

I. 0,1617 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,3826 CO_2 und 0,1608 H_2O.

II. 0,1916 g gaben 26,4 ccm Stickgas bei 15° und 751 mm Druck.

III. 0,1770 g „ 0,1204 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{19}H_{38}N_4S$	Gef. I	II	III
C	64,41	64,48	—	—
H	10,73	11,04	—	—
N	15,82	—	15,91	—
S	9,04	—	—	9,34

Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf den Di-p-tetramethylpiperidylthioharnstoff.

I. 2 g Thioharnstoff werden mit 25 ccm konz. Salzsäure $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der anfangs gelöste Harnstoff fällt dabei sehr bald als salzsaures Salz in sternförmig gruppierten Stäbchen wieder aus. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. Der Schmelzpunkt ist nicht bestimmbar. Aus der wäßrigen Lösung des Salzes wird durch Soda der unveränderte Thioharnstoff vom Schmelzp. 170° wieder ausgeschieden.

II. 0,5 g Thioharnstoff werden mit 10 ccm rauchender Salzsäure im Rohr etwa 4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Das Reaktionsgemisch zeigte Geruch nach Schwefelwasserstoff; es wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Es ergaben sich 0,4 g eines Salzes, welches sich in 3—3,5 g gew. Alkohols lösen. Durch abs. Äther wird das Salz wieder gefällt. Diese Eigenschaften, sowie die Analyse ließen den Körper als Chlorhydrat des regenerierten Aminotetramethylpiperidins erkennen.

Digitized by Google

0,1440 g der dreimal umkrystallisierten und im Vakuum getrockneten Substanz gaben 15,00 ccm Stickgas bei 21° und 771 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{20}N_2 \cdot 2HCl$	Gef.
N	12,23	12,03

II. Über einige Derivate des Valerdiacetonamins und des β,p-Isobutyldimethylaminopiperidins;

von *Bernhard Schellhorn.*

Das von Harries[1]) bei der Reduktion des Vinyldiacetonamins beobachtete Auftreten von zwei sterisch verschiedenen Alkaminen, welche sich aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch durch fraktionierte Krystallisation der salzsauren Salze isolieren lassen, machte es interessant zu erfahren, ob sich diese Isomerie auch bei homologen Aminoketonen zeigen würde.

Zu diesem Zweck wurde das Valerdiacetonamin[2]) mit Natriumamalgam reduziert. Man erhält ein schwer zu reinigendes, träge krystallisierendes Gemisch der Alkamine vom Schmelzp. 52°, aus welchem man die beiden stereoisomeren Alkamine mittelst fraktionierter Krystallisation der salzsauren Salze isolieren kann. Das eine zeigt den Schmelzp. 91°, das andere den Schmelzp. 65°.

Nun hat Harries[3]) gezeigt, daß man das höher schmelzende, labile Vinyldiacetonalkamin auch aus dem β-Aminotrimethylpiperidin (erhalten durch Reduktion des Oxims mit Natrium und Amylalkohol in der Wärme) durch Zersetzung mit salpetriger Säure gewinnen kann. Diese Reaktion verläuft bei dem Valerdiacetonamin in analoger Weise. Reduziert man das Valerdiacetonaminoxim mit Natrium und Amylalkohol in der Wärme und zersetzt das erhaltene Aminoisobutyldimethylpiperidin durch salpetrige Säure, so erhält man nur ein einziges, gut krystallisierendes Alkamin vom Schmelzp. 91—92°,

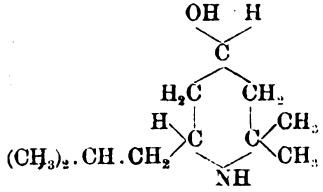
[1]) Diese Annalen **294**, 336 (1897).

[2]) Antrick, diese Annalen **227**, 367 (1885).

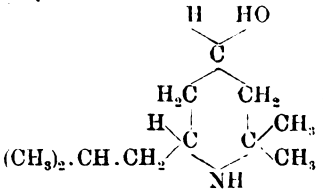
[3]) Diese Annalen **294**, 368 (1897).

Digitized by Google

welches identisch ist mit dem durch direkte Reduktion erhaltenen Alkamin gleichen Schmelzpunkts. Durch Kochen mit Natriumamylat wird es in das niedriger schmelzende Isomere umgelagert. Die Verhältnisse liegen hier also ganz ebenso wie bei den Vinyldiacetonalkaminen.



trans-Alkamin, Schmelzp. 65° (stabil)



cis-Alkamin, Schmelzp. 91—92° (labil)

Reduktion des Valerdiacetonamins.

4 g Valerdiacetonamin werden in 40 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und mit 70 g $2^1/_2$prozentigem Natriumamalgam, welches in kleinen Portionen eingetragen wird, geschüttelt. Die Reaktion wird durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer gehalten. Nach Beendigung der Operation wird vom Quecksilber abfiltriert und das Filtrat mit starkem Alkali übersättigt. Die abgeschiedene Base wird mit Äther aufgenommen, nach dessen Verdunsten ein Öl hinterbleibt, welches nach zweitägigem Stehen im Exsiccator zu einem Brei von farblosen Krystallen erstarrt. Dieselben wurden auf der Tonplatte abgepreßt und zeigten, im Vakuum getrocknet, den Schmelzp. 52°. Die so erhaltene Base bietet ein Gemisch von zweierlei Alkaminen dar, ist sehr hygroskopisch, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich und läßt sich nicht umkrystallisieren.

Analyse des im Vakuum getrockneten Rohproduktes:

I. 0,1594 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 25° und 761 mm Druck.
II. 0,1880 g „ 0,4869 CO_2 und 0,2083 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{23}NO$	Gef. I	Gef. II
N	7,56	7,56	—
C	71,35	—	70,63
H	12,43	—	12,31

Digitized by Google

Trennung der isomeren Alkamine mittelst der Chlorhydrate.

Bei den Vinyldiacetonalkaminen war die Trennung der Isomeren leicht durch die Überführung in ihre Chlorhydrate bewerkstelligt worden, indem das stabile Alkamin ein gut krystallisierendes, das labile ein öliges Chlorhydrat liefert. Merkwürdigerweise besitzt in der Valerdiacetonaminreihe gerade das Chlorhydrat des labilen Alkamins die Eigenschaft, gut zu krystallisieren.

cis-Valerdiacetonalkamin (labil).

Dampft man 7 g rohes Alkamin mit überschüssiger Salzsäure ein, rührt nach dem Erkalten mit zwei Volumen abs. Alkohol an und fällt mit abs. Äther, so scheidet sich nach einiger Zeit 2,1 g salzsaures Alkamin ab. Dasselbe läßt sich aus abs. Alkohol gut umkrystallisieren, der Schmelzpunkt liegt bei 215°.

0,221 g Chlorhydrat, bei 110° getrocknet, gaben 0,1455 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{23}NO$, HCl	Gef.
Cl	16,17	16,17

Das aus dem Chlorhydrat durch Alkali als Öl abgeschiedene labile Alkamin krystallisiert nach ein- bis zweitägigem Stehen im Vakuum; die auf einem Tonteller abgepreßten Krystalle lassen sich aus Petroläther umkrystallisieren und zeigen den Schmelzp. 91—92°. Das Alkamin ist hygroskopisch und in allen andern Lösungsmitteln, außer Petroläther, sehr leicht löslich.

Durch Erhitzen mit einer amylalkoholischen Lösung von Natriumamylat nach der Methode R. Willstätter[1]) wird es umgelagert in die stabile Verbindung vom Schmelzp. 65°.

trans-Valerdiacetonalkamin (stabil).

Das aus dem Filtrat von dem krystallisierenden Chlorhydrat des labilen Alkamins durch Eindampfen erhaltene Öl wurde mit Alkali übersättigt. Die Base, welche sich abscheidet, krystallisiert langsam, und der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 940 (1896).

Digitized by Google

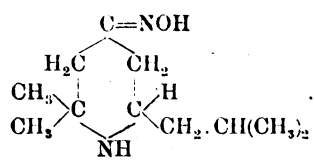
Schmelzpunkt konnte selbst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther nicht über 65° gesteigert werden. Im übrigen zeigt es dieselben Eigenschaften wie das zuerst beschriebene labile Alkamin.

0,1722 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,4464 CO_2 und 0,1896 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{23}NO$	Gef.
C	71,35	70,71
H	12,43	13,08

Da die Trennung der Alkamine über die Chlorhydrate nicht so glatt zu gehen schien, wie bei den Vinyldiacetonalkaminen, so versuchte ich, aus dem Oxim des Valerdiacetonamins durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol das p-Aminoisobutyldimethylpiperidin darzustellen, um aus diesem das (labile) Valeralkamin zu gewinnen.

Valerdiacetonaminoxim,



45 g Valerdiacetonamin werden mit konz. wäßrigen Lösungen von 19 g Hydroxylaminchlorhydrat und 15,3 g Kaliumhydrat versetzt. Das Oxim scheidet sich zunächst als zähe, weiße Masse ab, welche aber beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol in mikroskopischen Blättchen krystallisiert. Ausbeute 43 g.

1 g Oxim löst sich in 0,8 g siedendem Alkohol
oder 0,4 g „ Äther.

Aus Äther krystallisiert es in kurzen, dicken, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzp. 121°.

I. 0,1889 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,4589 CO_2 und 0,1939 H_2O.

II. 0,1131 g gaben 27 ccm Stickgas bei 23° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{22}N_2O$	Gef. I	Gef. II
C	66,67	66,25	—
H	11,11	11,40	—
N	14,14	—	14,41

Digitized by Google

Zweifach salzsaures Salz des Valerdiacetonaminoxims,

$C_{11}H_{22}N_2O + 2\,HCl$.

Löst man das Valerdiacetonaminoxim in Äther und leitet Salzsäuregas ein, so fällt ein öliges Produkt aus, welches nach 24stündigem Stehen in Nadeln erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 222°.

0,1798 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,1888 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{22}N_2O$, 2 HCl	Gef.
Cl	26,20	25,98

Einfach salzsaures Salz des Oxims.

Trocknet man das zweifach salzsaure Salz einige Stunden bei 110°, so verliert die Substanz Salzsäure und der Schmelzpunkt steigt von 222° auf 230°. Krystallisiert man aus Alkohol-Äther um und trocknet abermals, so erhält man das reine einfach salzsaure Salz vom Schmelzp. 238°.

I. 0,1499 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,3081 CO_2 und 0,1380 H_2O.

II. 0,2853 g gaben 0,1742 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{22}N_2O$, HCl	Gef. I	Gef. II
C	56,29	56,05	—
H	9,81	10,22	—
Cl	15,14	—	15,11

Reduktion des Valerdiacetonaminoxims.

Chlorhydrat des β-Aminoisobutyldimethylpiperidins.

20 g Oxim wurden nach der schon beim Triacetonaminoxim beschriebenen Methode in der Wärme mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt sehr hoch.

1 g löst sich in 2,6 g siedendem abs. Alkohol, aus welchem es durch Zusatz von Äther in weißen Flocken von undeutlicher Krystallform ausgeschieden wird. Selbst nach wiederholtem Umkrystallisieren ist es noch hygroskopisch.

Zur Reinigung wurde aus dem Chlorhydrat die Base

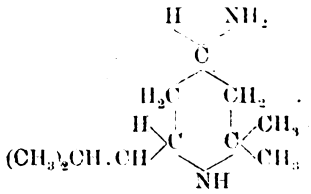
Digitized by Google

in Freiheit gesetzt, im Vakuum über Bariumoxyd destilliert und sodann in das bromwasserstoffsaure Salz übergeführt. Dieses wurde umkrystallisiert — 1 g löst sich in 1,4 g abs. Alkohol —, die Base abermals in Freiheit gesetzt, im Vakuum destilliert, und wieder in das Chlorhydrat übergeführt. Das so erhaltene Chlorhydrat wurde 4 mal umkrystallisiert und der Analyse unterzogen.

I. 0,3360 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,3740 AgCl.
II. 0,2138 g gaben 0,3999 CO_2 und 0,1980 H_2O.
III. 0,2272 g „ 20.6 ccm Stickgas bei 14° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{24}N_2$, 2HCl	Gef. I	II	III
Cl	27,62	27,55	—	—
C	51,36	—	51,01	—
H	10,12	—	10,29	—
N	10,90	—	—	10,83

β,p-Aminoisobutyldimethylpiperidin.



Die aus dem gereinigten Chlorhydrat durch starkes Alkali in Freiheit gesetzte Base siedet, im Vakuum über Bariumoxyd destilliert, unter 65 mm Druck bei 147°. Sie bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, welche in der Kältemischung nicht erstarrt. Die Base zieht aus der Luft Kohlensäure unter Bildung carbaminsaurer Salze an; eine Eigenschaft, welche sie mit den homologen Aminopiperidinen der Vinyl- und Triacetonaminreihe gemeinsam hat. Aus diesem Grunde wurde auf eine Analyse des freien Aminopiperidins verzichtet.

Mit Essigsäureanhydrid bildet es das essigsaure Salz des Acetylkörpers, welcher, aus Alkoholäther umkrystallisiert, den Schmelzp. 143—144° hat.

Digitized by Google

Einwirkung von salpetriger Säure auf das p-Aminoisobutyldimethylpiperidin.

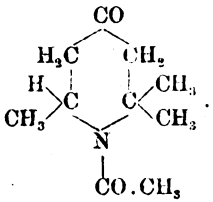
Trans-Alkamin.

5,7 g Aminopiperidin wurden in 100 ccm Wasser und einem zur Zersetzung des Natriumnitrits ausreichenden Überschuß von Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 6 g Natriumnitrit in wenig Wasser unter Kühlung versetzt. Hierauf kocht man so lange, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, übersättigt nach dem Erkalten mit starkem Alkali und schüttelt mit Äther aus. Beim Verdampfen desselben bleibt 5,5 g öliges β-Alkamin, welches nach einiger Zeit erstarrt und, aus Petroläther umkrystallisiert, den Schmelzp. 91—92° zeigt. Die Base gibt ebenfalls das gut krystallisierende Chlorhydrat, welches in abs. Alkohol schwer löslich ist.

Anhang: Über Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Vinyldiacetonamin.

Bisher ist das Verhalten des Vinyldiacetonamins gegen Essigsäureanhydrid noch nicht untersucht worden. Läßt man diese Körper aufeinander wirken, so erhält man das gut krystallisierende Acetylvinyldiacetonamin. Aus diesem erhält man durch Hydroxylamin und Alkali das Vinylacetyldiacetonaminoxim.

Acetylvinyldiacetonamin,



30 g Vinyldiacetonamin werden mit 25 g Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit wenig Natronlauge durchgeschüttelt und ausgeäthert. Beim Abdunsten des Äthers krystallisiert der Körper in schönen Prismen vom Schmelzp. 92°. Der Acetylkörper ist in Wasser und Alkohol leicht, in

Digitized by Google

Äther schwer löslich; 1 g wird von 6 g siedendem Äther aufgenommen.

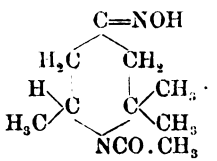
I. 0,2863 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,6878 CO_2 und 0,2404 H_2O.

II, 0,1712 g gaben 11,7 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}NO_2$	Gef. I	Gef. II
C	65,57	65,53	—
H	9,29	9,32	—
N	7,55	—	7,77

Über Versuche, das Acetylvinyldiacetonamin mit salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid in Reaktion zu bringen, siehe die Dissertation.

Acetylvinyldiacetonaminoxim,



1 g Acetylvinyldiacetonamin wird in wenig Wasser aufgenommen und mit konz. Lösungen von 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,3 g Kaliumhydrat versetzt. Das sich sofort krystallinisch ausscheidende Oxim wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und aus gewöhnlichem Alkohol mehrmals umkrystallisiert.

1 g löst sich in 3,3 g siedendem gew. Alkohol, Schmelzp. 130°.

0,1447 g, bei 100° getrocknet, gaben 18 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}N_2O_2$	Gef.
N	14,19	14,16

III. β,p-Aminophenyldimethylpiperidin;

von *A. Zart*.[1])

Harries hatte seinerzeit zuerst das Oxim des Benzaldiacetonamins zu reduzieren versucht. Bei den angewandten Reduktionsmitteln, Zinkstaub und Eisessig, erhielt er aber

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1903.

Digitized by Google

nur Zersetzungsprodukte[1]), Benzylacetat, Ammoniak und eine dem Diacetonamin ähnliche Base.

Ich versuchte nun, ob die bei der Reduktion des Vinyldiacetonaminoxims bewährten Methoden auch beim Benzaldiacetonaminoxim ein befriedigendes Resultat ergeben und erhielt dabei mit Zinkstaub und alkohol. Salzsäure in der Kälte auch Zersetzungsprodukte, bei der Reduktion in der Wärme mit Natrium und Amylalkohol aber das p-Amin in guter Ausbeute. Man kann annehmen, daß auch hier zwei stereomere Amine auftreten können. Das auf die beschriebene Weise erhaltene Produkt ist dann die β-Form.

Bromhydrat des p-Aminophenyldimethylpiperidins.

Das nach der Vorschrift von Harries[2]) dargestellte Oxim des Benzaldiacetonamins wurde in Amylalkohol gelöst und bei tüchtigem Sieden desselben mit metallischem Natrium reduziert (10 g Oxim, 150 g Amylalkohol, 10 g Na). Nun schüttelte ich nach der früher beim Vinyldiacetonaminoxim angegebenen Methode mit Wasser und Salzsäure aus und dampfte die vereinten wäßrigen und salzsauren Lösungen ein. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und mit starker Natronlauge übersättigt. Die ausgeschiedene Base bleibt nach Ausäthern und Verdampfen des Äthers als gelbes Öl zurück. Dieses wird in Bromwasserstoffsäure gelöst. Es tritt starke Erwärmung ein und beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt, aus dem Filtrat durch Eindampfen noch der Rest des Salzes gewonnen und alles zusammen aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Es löst sich in der Siedehitze in dem zehnfachen Gewichte desselben und kommt beim Abkühlen in schönen, langen Prismen heraus. Dieselben schmelzen bei 75° und zersetzen sich infolge ihres Krystallwassers bei 100°.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 521 (1896).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 523 (1896).

Digitized by Google

Trocknet man das Salz bei 125°, so verliert es 3 Mol. Krystallwasser und schmilzt dann sehr hoch.

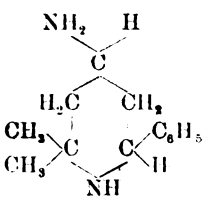
I. 0,1332 g, im Vakuum bei 105° getrocknet, verloren 0,0162.
II. 0,0998 g „ „ „ 105° „ gaben 0,0892 AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_{20}N_2$, 2HBr, $3H_2O$	Gef.	
H_2O	12,85	12,24	—
Br	38,10	—	38,12

0,1100 g gaben, bei 125° im Vakuum getrocknet, 7,4 ccm Stickgas bei 16° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{20}N_2$, 2HBr	Gef.
N	7,64	7,84

β, p-Aminophenyldimethylpiperidin,



Das bromwasserstoffsaure Salz wurde in Wasser gelöst, die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Kali 12 Stunden lang getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde das Amin über Bariumoxyd im Vakuum destilliert. Es ging unter 36 mm Druck bei 183° als farblose Flüssigkeit über und erstarrte in der Vorlage zu einer rein weißen Krystallmasse von weicher Konsistenz. Es löst sich in Äther, Petroläther, Benzol und Alkohol. Beim Eindunsten der Petrolätherlösung krystallisieren sechsseitige Tafeln heraus, die eine so weiche Konsistenz aufweisen, daß auf eine Analyse verzichtet wurde. Beim Erwärmen erweichen dieselben bei 60°, zeigen aber keinen bestimmten Schmelzpunkt. In Wasser löst sich die Base sehr schwer.

Das *Chlorhydrat*, das man beim Lösen des Amins in rauchender Salzsäure und darauf folgenden Abkühlen in einer geringen Krystallabscheidung erhält, ist außerordentlich löslich in Wasser.

Platinchlorid gab in der salzsauren Lösung nur eine

Digitized by Google

geringe krystallinische Trübung, die auch durch Zugabe von abs. Alkohol nicht vermehrt wurde.

Das *Jodhydrat* fällt aus der Lösung in rauchender Jodwasserstoffsäure bei längerem Stehen als ein Krystallbrei aus. Bei einem Versuch, es aus Alkohol-Äther umzukrystallisieren, erhielt ich es nur als Öl wieder.

Pikrinsäure gibt in abs. alkoholischer Lösung eine mikrokrystallinische Fällung, die auf Zugabe eines dreifachen Volumens Äther noch vermehrt wird.

IV. Über die Isomerie der Dithiocarbaminate des α,p-Aminotrimethylpiperidins und der daraus entstehenden Thioharnstoffe.

Mitbearbeitet von den Herren *A. Baudrexel*, *H. Hohenemser* und *R. Haarmann*.

In meinen stereochemischen Untersuchungen in der Piperidinreihe[1]) hatte ich 1896 gezeigt, daß man durch Reduktion des Vinyldiacetonaminoxims mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub ein anderes Aminotrimethylpiperidin als durch Natrium und Amylalkohol in der Wärme erhält. Diese Versuche sind von zahlreichen Mitarbeitern und auch seinerzeit von den Chemikern der Scheringschen Fabrik bestätigt und in einer Reihe von Jahren sind dieselben Resultate ohne Schwierigkeit immer wieder erhalten worden. Auch Baudrexel und Hohenemser konnten sie bis 1908 bestätigen. Als aber im Jahre 1913 die Reduktion des Oxims mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub wiederholt wurde, erhielt man ein ganz abweichendes Ergebnis. Bei der Isolierung der der Base aus den Reduktionsprodukten wurde ein um etwa 20° i. V. höher siedendes Produkt gefunden, welches sehr leicht zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Dieses wurde durch H. Thoerl als regeneriertes Vinyldiacetonamin erkannt, da es das bekannte Oxim vom Schmelzp. 151° mit Hydroxylaminchlorhydrat bildete. Alle

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Versuche, wieder das frühere Ergebnis zu erzielen, schlugen fehl. Nach meiner derzeitigen Auffassung liegt die Ursache an dem Zinkstaub, der, obwohl früher wie später von Kahlbaum[1]) bezogen, seine Eigenschaften erheblich geändert hat. Bessere Resultate erhält man mit Zinkstaub von Merck, jedoch lassen auch diese noch zu wünschen übrig und sind keineswegs identisch mit den früher gewonnenen.

Durch solchen Zinkstaub wird also mit alkoholischer Salzsäure einfach die Oximidogruppe als Ammoniak unter Erhaltung des Carbonyls herausgenommen.

Ich habe mir nun viele Mühe gegeben, auf anderem Wege das früher erhaltene α,p-Aminotrimethylpiperidin darzustellen, da der alte, ehemals zur Verfügung stehende Zinkstaub nicht wieder zu beschaffen war. Hier habe ich in Natriumamalgam und Chlorwasserstoffsäure in 80prozentiger alkoholischer Lösung einen Ersatz gefunden. Allerdings entstehen bei dieser Reduktionsmethode ungefähr gleiche Teile von α- und β-Base nebeneinander, während bei dem früher beschriebenen Verfahren mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure nur geringe Mengen der β-Base als Nebenprodukt gebildet werden. Die Trennung der α- von der β-Base gelingt vermittelst der Chlorhydrate, von denen dasjenige der letzteren leicht krystallisiert und dann in abs. Alkohol unlöslich wird. Doch ist diese Trennung mühselig, da das ölige Chlorhydrat der α-Base immer noch kleine Mengen desjenigen der β-Base zurückhält.

Reduktion des Vinyldiacetonaminoxims mit Natriumamalgam und Salzsäure.

Je 10 g Oxim werden in 100 ccm 80prozentigem Alkohol gelöst und mit 700 g 3prozentigem Natriumamalgam bei etwa 10—20° geschüttelt, wobei man durch tropfenweisen Zusatz von 25prozentiger Salzsäure dafür

[1]) Der Zinkstaub enthielt Spuren von Eisen, während in dem Präparat von Merck keine Beimengungen nachzuweisen waren.

Digitized by Google

Sorge trägt, daß die Reaktion stets sauer bleibt. Hierzu sind etwa 230 ccm davon erforderlich. Die Reduktionsmasse wird vom Quecksilber abgegossen, mit Salzsäure übersättigt und eingedampft. Darauf wird der Rückstand alkalisch gemacht und die freie Base mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat wird wieder mit starker Salzsäure versetzt und eingedampft, der teilweise feste Rückstand mit abs. Alkohol 3 mal verrieben. Im Alkohol lösen sich 7,7 g Chlorhydrate, während als festes weißes Salz 7,9 g abgepreßt werden konnten. Letzteres ist als Chlorhydrat des β-Aminotrimethylpiperidins erkannt worden.[1])

Das alkoholische Filtrat hinterläßt beim Eindampfen ein bräunliches, öliges Chlorhydrat, das sehr langsam krystallisiert. Darauf wird dasselbe mit wenig Wasser aufgenommen, die Base mit starker Natronlauge abgeschieden und über Bariumoxyd im Vakuum destilliert. Sie zeigte den richtigen Siedepunkt 60° unter 10 mm Druck, doch war sie noch nicht zum Krystallisieren zu bringen. Deshalb wurde die destillierte Base abermals in das Chlorhydrat überführt, welches jetzt vollkommen erstarrte. Zur Reinigung wurde es in abs. Alkohol heiß gelöst, der Alkohol im Vakuum zu $^1/_3$ abgedampft und der Rückstand mit $^1/_2$ Tl. abs. Äther versetzt. Hierbei krystallisiert das noch darin gebliebene Chlorhydrat des β-Aminotrimethylpiperidins vollkommen aus. Vom Rückstand wird der Alkohol abgedampft und die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt und i. V. destilliert. Sie erwies sich jetzt als reines α-Aminotrimethylpiperidin, da sie in großen wasserklaren Tafeln erstarrte. Aus Vorsicht, um ja reines Amin zu erhalten, wurden diese Krystalle vom nicht erstarrten Teil abgepreßt. Aus 40 g Oxim wurden so ungefähr 10 g reines α-Amin gewonnen.

Für die weiter beschriebenen Derivate wurde nur der abgepreßte feste Anteil der Base benutzt. Das essig-

[1]) In wäßriger Lösung entsteht noch viel mehr β-Base.

Digitized by Google

saure Salz der Acetylverbindung, mit dem ich früher immer die α-Base identifizierte, schmolz, wie erforderlich, bei 204°. In abs. Äther, mit trocknem Schwefelkohlenstoff versetzt, entstand das α,a-Dithiocarbaminat, welches, wie früher beschrieben, bei 144—145° schmilzt und sich beim Kochen in alkoholischer Lösung in das α,b-Isomere vom Schmelzp. 187—188° umlagert.

Über die Einwirkung von Jod auf die Dithiocarbaminate der α- und β-Aminotrimethylpiperidine.

B. Schellhorn hat schon in seiner Dissertation[1]) diese Reaktion beschrieben, er erhielt aber dabei keine klaren Resultate. Während er vom Tetramethylaminopiperidin ausgehend unschwer den Di-p-tetramethylthioharnstoff rein gewinnen konnte, beobachtete er bei den analogen Thioharnstoffen, die von den beiden α- und β-Aminotrimethylpiperidinen abstammen, ungenaue Schmelzpunkte, und außerdem besaßen sie stets einen gewissen Wassergehalt, der sich nicht ohne Zersetzung der Körper entfernen ließ.

Daher wurden diese Versuche von A. Baudrexel wiederholt, endlich wurden sie von den Herren Dr. Hohenemser und später Dr. R. Haarmann kontrolliert, wobei sich nochmals verschiedene Korrekturen nötig machten. Ich lasse hier zunächst die Angaben von A. Baudrexel[2]), soweit sie nachgearbeitet worden sind, folgen. Die Kontrollversuche haben sich aus dem eingangs erwähnten Grunde als schwierig und zeitraubend erwiesen.

I. α-Reihe.

Einwirkung von Jod auf das α,a-Dithiocarbaminat.

Beim Lösen des bei 144—145° schmelzenden α,a-Thiocarbaminats in der 11—12fachen Menge kalten Wassers

[1]) Berlin 1897.

[2]) Auszug aus der Inaug.-Diss. 1908, infolge späterer Kontrollversuche durch Dr. P. Hohenemser und Dr. Haarmann stark verändert.

Digitized by Google

zeigte sich, daß nach kurzer Zeit von selbst eine Ausscheidung eines weißen Körpers (60 Proz.) stattfand. Gegen Quecksilberchlorid verhält sich derselbe analog dem bei 144—145° schmelzenden α,a-Thiokörper. Nach dem Umkrystallisieren aus der 20fachen Menge 50prozentigem Alkohol liegt sein Schmelzp. bei etwa 172—173°, er löst sich dann in der 5fachen Menge Wassers von Zimmertemperatur.

Da der Körper umkrystallisiert wurde, so ist es gelungen, viel besser stimmende Analysenresultate, als sie Harries seinerzeit erhalten hat, zu erzielen.

I. 0,1080 g gaben 12,3 ccm Stickgas bei 18° u. 762,7 mm Druck.
II. 0,1224 g „ 0,2593 $BaSO_4$.
III. 0,1418 g „ 0,2555 CO_2 und 0,1073 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}N_2S_2$	Gef. I.	II.	III.
N	12,84	13,2	—	—
C	49,54	—	—	49,15
H	8,25	—	—	8,47
S	29,4	—	29,1	—

Molekulargewichts-Bestimmung von α,a-Thiocarbaminat vom Schmelzp. 144—145°: 26,01 Wasser, 0,1784 g Subst., Depression 0,063; Mol.-Gew. gef. 206, ber. 218.

α,a-Thioharnstoff vom Schmelzpunkt 205—206°.

2 g α,a-Thiocarbaminat (der bei 144—150° wie der bei 172—173° schmelzende Körper lieferte das gleiche Resultat) werden in etwa 25 g kalten Wassers gelöst und dazu die alkoholische Lösung von 1,3 g (= 1 Mol.) Jod gegeben. Es scheidet sich Schwefel ab; nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wird der Rückstand mit wenig heißem Wasser aufgenommen und dann bis zum völligen Erkalten sich selbst überlassen, dabei krystallisiert der jodwasserstoffsaure sym. Harnstoff in schönen feinen Stäbchen aus.

Man preßt die Krystalle ab und krystallisiert sie zweimal mit wenig heißem Wasser um.

Digitized by Google

0,2618 g gaben 0,2138 AgJ.

	Ber. für $C_{17}H_{34}N_4S$, 2HJ	Gef.
J	43,7	44,1

Darauf werden sie wieder in wenig Wasser aufgenommen, mit Äther überschichtet und so viel starke Natronlauge tropfenweise unter jedesmaligem Durchschütteln zugesetzt, bis keine Ausscheidung mehr erfolgt. Hierbei krystallisiert aus dem Äther beim Stehenlassen von selbst etwa 0,5 g eines bei 192—194° schmelzenden Rohproduktes aus, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus der 20fachen Menge heißen Essigäthers den konstanten Schmelzpunkt 205°—206° zeigt (dünne und rhombische Prismen).

Dieser Körper ist mit dem Produkt, welches von Schellhorn[1]) als bei 206° schmelzend beschrieben wurde, identisch.

I. 0,1484 g gaben 21,8 ccm Stickgas bei 18° u. 767,3 mm Druck.
II. 0,1161 g „ 0,0828 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{34}N_4S$	Gef. I	Gef. II
N	17,2	17,1	—
S	9,8	—	9,79

Schellhorn erhielt aus dem Äther 0,3 g eines Produktes vom Schmelzp. 155° (ungenau) und gibt demselben die Zusammensetzung $C_{17}H_{34}SN_4 + H_2O$. Die angegebene Wasserbestimmung stimmt auf 0,9 Proz. (zu viel).

Dieser wasserhaltige Körper konnte später nicht wieder aufgefunden werden. Vermutlich liegt der Grund hierfür im Ausgangsmaterial, welches Schellhorn vielleicht nicht der zweimaligen Rektifikation über Bariumoxyd unterworfen hat, wie unbedingt notwendig ist.

Die wäßrige Lösung des eben beschriebenen symmetrischen Thioharnstoffs reagiert deutlich alkalisch.

Das *Hydrochlorid* krystallisiert aus der verdünnten Salzsäurelösung in hexagonalen Doppelpyramiden, die durch 4 Tle. heißen Wassers zur Lösung gebracht werden können.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Das *essigsaure Salz* des Thioharnstoffs schmilzt bei etwa 192° und ist in Wasser und abs. Alkohol löslich, in Äther dagegen nicht.

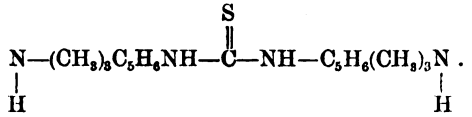
Einwirkung von Jod auf das α,b-Dithiocarbaminat.

Das α,b-Thiocarbaminat wird nach der Vorschrift von Harries mittelst CS_2 in abs. alkoholischer Lösung gewonnen.

Um zu prüfen, ob dieses Thiocarbaminat wirklich mit der α,a-Verbindung die gleiche Molekulargröße und deshalb stereoisomer sei, wurde eine Molekurgewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode ausgeführt.

Molekulargewichts-Bestimmung von α-b-Thiocarbaminat vom Schmelzp. 187—188°: 0,3030 g Subst., 27,73 g Wasser, Depression 0,091; Mol.-Gew. gef. 228, ber. 218.

α-b-Thioharnstoff vom Schmelzp. 199—200°,



2 g α,b-Thiocarbaminat werden in 45 g heißen Wassers gelöst und nach 5 Minuten langem Kochen mit 1,3 g Jod (1 Mol.), in abs. Alkohol gelöst, versetzt. Die Weiterverarbeitung des zweimal umkrystallierten Jodhydrats geschieht am besten genau wie vorher angegeben. Der Körper scheidet sich aus dem überschichteten Äther in flimmernden Blättern ab, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 190—200° schmelzen.

I. 0,1150 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 18° und 766 mm Druck.
II. 0,1250 g „ 0,2881 CO_2 und 0,1205 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{24}N_4S$	Gef. I.	Gef. II.
N	17,2	17,39	—
C	62,58	—	62,68
H	10,43	—	10,54

Die wäßrige Lösung des Harnstoffs reagiert alkalisch. Verarbeitet man die erste Mutterlauge des Jodhydrats weiter, indem man sie alkalisch macht und aus-

Digitized by Google

äthert, so bleibt beim Eindampfen im Vakuum-Exsiccator ein Öl zurück, das zu schönen Krystallen (0,4 g) erstarrt, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt 77° zeigen. Dieser Körper ist identisch mit dem α,p-trimethylpiperidinesothioharnstoff, der neutrale Reaktion besitzt. Er entsteht bei der Zersetzung des α,b-Thiocarbaminats stets neben dem α,b-Di-p-trimethylthioharnstoff.

Chlorhydrat des α,b-Thioharnstoffs $C_{17}H_{34}N_4S.2\,HCl$.

Durch Lösen des Thioharnstoffs in Salzsäure und Einengen der Lösung auf dem Wasserbade scheiden sich beim Erkalten langsam Krystalle des salzsauren symm. α,b-Thioharnstoffs, die im regulären System zu krystallisieren scheinen, aus. Dieselben sind leicht in heißem Wasser löslich, unlöslich in absolutem und gewöhnlichem Äther sowie in Benzol.

0,2413 g gaben 0,1747 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{34}N_4S.2HCl$	Gef.
Cl	17,91	18,0

Der Versuch, die symm. Thioharnstoffe ineinander umzulagern, wurde in folgender Weise ausgeführt: Je 0,5 g des symm. Thioharnstoffs wurden im Einschmelzrohr bis auf 140—150° erhizt. Aber auch hierbei konnte eine Umlagerung nicht beobachtet werden.

II. β-Reihe.

Einwirkung von Jod auf das β-Trimethylpiperidindithiocarbaminat.

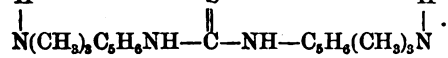
Baudrexel hat in seiner Dissertation 2 isomere Thioharnstoffe vom β-Aminotrimethylpiperidin ausgehend beschrieben, er nahm an, daß auch das β-Amin zwei stereoisomere Thiocarbaminate bildet, vom Schmelzpunkt 183—184° (Rohprodukt) und 197° nach dem Umkrystallisieren. Diese Resultate konnten durch Hohenemser nicht bestätigt werden.

Hohenemser gewann, ob er nun von dem bei

Digitized by Google

183—184° schmelzenden oder dem umkrystallisierten bei 197° schmelzenden Thiocarbaminat des β-Amins ausging, stets nur einen Körper vom Schmelzp. 166—167°, den Di-β-trimethylthioharnstoff. Baudrexel hat diesen Schmelzpunkt für den aus dem sogenannten β,a-Thiocarbaminat gewonnenen Thioharnstoff gefunden.

β-Thioharnstoff vom Schmelzp. 166—167°,



Das Dithiocarbaminat der β-Base wird genau in der vorher beschriebenen Weise mit Jod behandelt. Das durch Eindampfen erhaltene Jodhydrat wird zweimal umkrystallisiert und wie vorher angegeben mit Natronlauge zersetzt. Der Harnstoff löst sich aber in dem überschichteten Äther und muß durch Verdunstenlassen desselben abgeschieden werden.

Es entstehen 0,8 g eines anfangs schmierigen, durch Reiben aber fest werdenden Körpers, der bei etwa 90° weich wird und bei 158—160° schmilzt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigäther bleibt der Schmelzp. bei 166—167° konstant.

Der β-Thioharnstoff ist leicht löslich im Wasser, verdünntem und abs. Alkohol, schwerer in Essigäther, Äther und Aceton, dagegen nicht in Benzol und Toluol.

Nur beim essigsauren Salz war die Krystallform deutlich zu erkennen, es schießt in langen feinen Nadeln an. Das Salz war aber sehr hygroskopisch.

Die Elementaranalyse des freien β-Thioharnstoffs ergab folgende Werte:

I. 0,1160 g gaben 17,5 ccm Stickgas bei 23° u. 753,2 mm Druck.
II. 0,1421 g „ 0,1371 H_2O und 0,3267 CO_2.

	Ber. für $C_{17}H_{34}N_4S$	Gef. I.	Gef. II.
N	17,2	16,9	—
C	62,58	—	62,76
H	10,43	—	10,79

Digitized by Google

Versuche zur näheren Charakterisierung des α-para-Trimethylpiperidinesothioharnstoffs, $C_9H_{16}N_2S$.
Chlorhydrat des Esothioharnstoffs.

2 g α,b-Thiocarbaminat werden in 50 g Wasser gelöst und zum Kochen erhitzt; die Lösung wird heiß mit 2,46 g Quecksilberchlorid, in 50 ccm Wasser gelöst, ebenfalls heiß versetzt. Nach dem Aufkochen wird vom Schwefelquecksilber abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Aus viermal 2,4 g α,b-Dithiocarbaminat ergaben sich 2 g des bei 244—245° resp. 238—240° schmelzenden Rohproduktes. Der letztere Schmelzp. bezieht sich auf die Substanz, die durch Einengen der Mutterlauge erhalten wurde. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol durch Fällen mit Äther erhält man 1,5 g des bei 254—256° schmelzenden Chlorhydrates, welches schwer löslich in kaltem Wasser ist.

0,1793 g gaben 21 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}N_2SCl$	Gef.
N	12,8	13,1

Versuche, aus dem Esothioharnstoff den Esoharnstoff darzustellen.

0,7 g des bei 77° schmelzenden inneren Thioharnstoffs werden in etwa 50 g heißen Wassers gelöst und nach dem Erkalten mit etwas mehr als der berechneten Menge (1 Mol.) gelben Quecksilberoxyds (1 g) versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad, unter öfterem Umschütteln, setzt sich dasselbe zu Quecksilbersulfid um. Nach vollendeter Reaktion wird abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Es bleibt ein zähes Öl zurück, aus dem Äther etwas α-Amin auszieht, der feste Rückstand liefert, mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, das Chlorhydrat des α-Amins, während Kohlendioxyd entweicht. Danach scheint bei dieser Reaktion das Carbaminat des α,p-Aminotrimethylpiperidins zu entstehen, welches man auch durch Einleiten von Kohlendioxyd in die α-Base direkt erhalten kann.

Digitized by Google

Beim Versuch, das Chlor im salzsauren Esothioharnstoff durch einfaches Fällen des Chlorsilbers mittelst Silbernitrat zu bestimmen, wurde stets Schwefelsilber mit abgeschieden. Zur näheren Untersuchung wurde zur Fällung des gelösten überschüssigen Silbers Schwefelwasserstoff in die Lösung eingeleitet und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb aus 0,4 g Hydrochlorid etwa 0,1 g eines bei 182—183° schmelzenden, gelblichen Körpers, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Chloroform, Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther) unlöslich, aber leicht löslich in Wasser war.

Nach Analyse und Eigenschaften liegt das *salpetersaure Salz* des α,p-Aminotrimethylpiperidins vor.

0,0581 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 22° u. 762 mm Druck.

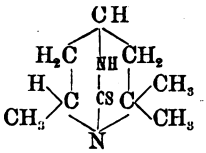
	Ber. für $C_8H_{20}N_4O_6$	Gef.
N	21,54	22,10

Somit zerstört Silbernitrat den Esothioharnstoff unter Zurückbildung von α,p-Aminopiperidin.

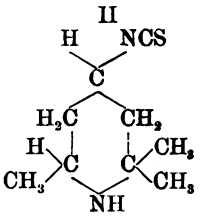
Einige weitere Versuche zur Konstitutionsbestimmung des Esothioharnstoffs Schmelzp. 77°.

Für den Körper vom Schmelzp. 77° können folgende beide Formeln in Betracht kommen:

I



II



Entweder es liegt ein innerer Thioharnstoff oder ein Senföl vor. Für Formel I spricht die neutrale Reaktion; nach Formel II müßte der Körper wie die symm. Thioharnstoffe stark alkalisch reagieren.

Gegen die Formel II spricht folgendes:

Schon früher war versucht worden, eine Kondensation mit Anilin in alkoholischer Lösung zu bewerk-

Digitized by Google

stelligen, die gemäß der zweiten Formulierung des Esothioharnstoffs zu folgendem Körper hätte führen sollen:

$$NH(CH_3)_3C_5H_6NH—CS—NHC_6H_5 .$$

Es war aber dabei fast quantitativ der Esothioharnstoff wieder zurück erhalten, ohne daß eine Reaktion beobachtet werden konnte.

Diesmal wurde, da Zart[1]) gezeigt hatte, daß die Aminopiperidine mit Phenylsenföl nicht in Alkohol in der gewünschten Weise, sondern nur in Benzol reagieren, eine Kondensation mit α-Aminotrimethylpiperidin in benzolischer Lösung ausgeführt, wobei ein symm. Thioharnstoff folgender Struktur zu erwarten gewesen wäre:

$$HN(CH_3)_3C_5H_6NH—CS—NHC_5H_6(CH_3)_3NH .$$

Zu diesem Zweck löste man 0,4 g Esothioharnstoff in etwa 6 g Benzol und versetzte die Lösung mit 0,3 g para-Aminotrimethylpiperidin, ebenfalls in Benzol gelöst. Auf dem Wasserbad wurde die Temperatur auf 70° gesteigert, ohne daß die Ausscheidung eines festen Körpers eintrat. Nach dem Abdampfen des Benzols im Vakuum konnte durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure ein krystallinischer Niederschlag (0,4 g) erhalten werden, dessen Schmelzp. bei 254—255° lag und der aus unverändertem Ausgangsmaterial bestand. Der Harnstoff wurde hieraus wieder in Freiheit gesetzt, man erhielt annähernd die gleiche Menge, von der ausgegangen war, vom bekannten Schmelzp. 77°.

So trat also auch bei diesem Versuch nicht die Senfölreaktion ein.

---

[1]) Siehe die später folgende Abhandlung S. 154.

Digitized by Google

Über weitere Versuche, die α- und β-para-Aminotrimethylpiperidine in Körper mit Brückenbindung umzuwandeln.

A. Über die Einwirkung von Thiophosgen und Chlorkohlensäuremethylester auf die p-Aminopiperidine;

von *August Baudrexel.*

α-Reihe.

Einwirkung von Thiophosgen auf α,p-Aminotrimethylpiperidin.

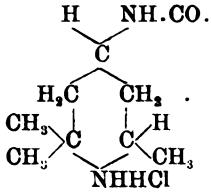
1,5 g Base wird mit 0,7 g Thiophosgen, beides in abs. Äther gelöst, unter guter Eiskühlung allmählich versetzt. Es fällt sofort ein weißer Körper aus, der schnell filtriert und mit Äther gewaschen werden muß, da er sehr leicht Wasser anzieht. Ausbeute 1,5 g. Der Körper kann nicht umkrystallisiert werden. Er ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Wasser. Beim Kochen mit absolutem Alkohol tritt SH_2-Geruch auf. Nach den Analysen-Resultaten scheint zunächst ein Produkt entstanden zu sein, indem nur 1 Mol. Base mit 1 Mol. $CSCl_2$ reagiert hat.

Wenn man dasselbe aber im Reagensrohr (offen) auf etwa 122° im Schwefelsäurebade erhitzt, findet ein Aufblähen unter Chlorwasserstoffentwicklung statt; durch Natronlauge wird daraus ein Gemisch der symm. α,a- und α,b-Thioharnstoffe abgeschieden. Dieses wird mit Äther aufgenommen, aus dem nach kurzer Zeit eine weiße Substanz ausfällt, die, sofort abfiltriert, nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther den Schmelzp. 198 bis 199° besitzt. Das später ausfallende Produkt schmilzt bei etwa 130° (ungenau) und ist ein nicht weiter zu trennendes Gemisch der a- und b-symmetr. Thioharnstoffe.

Digitized by Google

Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf das α,p-Aminotrimethylpiperidin.

Chlorhydrat vom α,p-Trimethylpiperidylcarbaminsäureester.



1 Mol. der Base (1,18 g) wird mit 1 Mol. Chlorkohlenester (1,1 g), beides in abs. Äther gelöst, unter Kühlung versetzt. Die Masse erstarrt sofort zu einem weißen Krystallbrei, der abfiltriert und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wird. Der Körper schmilzt bei 244 bis 245° unter geringer Braunfärbung. Die Ausbeute beträgt 1,7 g.

Das Chlorhydrat ist löslich in Wasser, abs. und gewöhnlichem Alkohol sowie in Eisessig, dagegen unlöslich in Äther, Benzol, Essigäther. Die Chlorbestimmung des nicht umkrystallisierten Salzes ergab:

I. 0,2130 g gaben 0,1248 AgCl.
II. 0,0835 g „ 0,0490 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{23}N_2O_2Cl$	Gef. I.	Gef. II.
Cl	14,2	14,54	14,5

α,p-Trimethylpiperidylcarbaminsäureester, $C_{11}H_{22}N_2O_2$.

Das salzsaure Salz wird mit 25proz. Kalilauge im Überschuß versetzt und das ausgeschiedene Öl ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Athers im Vakuum hinterbleibt ein schwach gelbliches Öl, das bei 12 mm Druck von 148—150° als dickes farbloses Liquidum übergeht. Es krystallisiert auch beim längern Stehen im Vakuum nicht (zum Unterschied vom β-Produkt).

I. 0,2561 g gaben 27,5 ccm Stickgas bei 11° u. 751,8 mm Druck.
II. 0,2748 g „ 0,5950 CO_2 und 0,2576 H_2O.
III. 0,1320 g „ 0,2973 CO_2 „ 0,1245 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{22}N_2O_2$	Gef. I	II	III
N	13,08	12,68	—	—
C	61,68	—	58,1	61,45
H	10,28	—	10,48	10,54

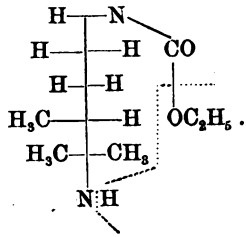
Pikrat. Aus der ätherischen Lösung des Esters wird durch eine ätherische Auflösung von Pikrinsäure das gelbe Pikrat in Würfeln quantitativ ausgefällt.

Dasselbe ist löslich in Wasser und abs. Alkohol, unöslich in Äther, Benzol, Essigäther. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol schmilzt es bei 208 bis 209°.

I. 0,1114 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei 12° und 766,7 mm Druck.
II. 0,1700 g „ 0,2877 CO_2 und 0,0899 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{25}O_9N_5$	Gef. I	II
N	15,80	15,77	—
C	46,05	—	47,16
H	5,64	—	5,91

Versuche, aus dem α,p-Trimethylpiperidylcarbaminsäureester die Elemente des Alkohols abzuspalten,



1. Destillation des salzsauren Esters mit $ZnCl_2$:

Bei ziemlich hoher Temperatur (150°) destillieren zwei verschiedene gelbliche Flüssigkeiten, von denen die größere Menge durch den Schmelzpunkt des Pikrats als Ausgangskörper identifiziert wurde.

Das andere, nur in geringer Menge übergegangene Produkt liefert kein Pikrat. Sein Geruch war ähnlich dem von Acetamid.

Die sehr geringe Quantität desselben gestattete leider keine nähere Untersuchung.

Digitized by Google

2. Destillation mit geschmolzenem Natriumacetat: Der Ester destilliert im Vakuum bei 148—150° fast quantitativ, ohne vom Natriumacetat angegriffen zu werden.

3. Mit Phosphorsäureanhydrid findet regelmäßig eine Verkohlung der ganzen Reaktionsmasse statt.

4. Erhitzen des salzsauren Salzes mit Phosphoroxychlorid:

Der Äther löst sich beim Erhitzen mit $POCl_3$ mit schwachrosa Farbe auf.

Darauf wurde das überschüssige $POCl_3$ im Vakuum bei 45° abgedampft und nun das dicke, pfirsichrote Öl in Wasser gelöst und mit K_2CO_3 versetzt. Hierbei wurde der Ester zurückerhalten, der durch das Pikrat indentifiziert werden konnte.

5. Mit konz. rauchender Salzsäure viermal zur Trockne abgedampft, setzt konz. Kal.-Carbonat ebenfalls den Ausgangskörper in Freiheit.

6. Schließlich wurde der Ester 6 Stunden mit 25prozentiger Salzsäure im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt, dann eingedampft und mit Kal.-Carbonat versetzt. Der ausgeschiedene Körper ergab ebenfalls das bekannte Pikrat vom Siedep. 208—209°.

Einwirkung von Kohlendioxyd auf das α,p-Aminopiperidin. Carbaminat, $NH(CH_3)_3C_5H_6NH—COOH(NH_2C_5H_6[CH_3]_3NH)$.

Durch Einleiten von reinem Kohlendioxyd in die abs. ätherische Lösung von α,p-Aminopiperidin scheidet sich sofort das Carbaminat ab, das wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften schnell abgesaugt werden muß und dann mit Äther gewaschen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 112°. Das Carbaminat ist leicht löslich in Wasser, absolutem und gewöhnlichem Alkohol, dagegen unlöslich in absolutem Äther, Benzol und Toluol.

0,0728 g gaben 11,1 ccm Stickgas bei 24° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{36}N_4O_2$	Gef.
N	17,08	17,35

Digitized by Google

Die Versuche, aus diesem Derivat den dem Esothioharnstoff entsprechenden Harnstoff mittelst Phosphorsäureanhydrid, Phosphoroxychlorid, Zinkchlorid und Natriumacetat zu erhalten, schlugen ebenfalls fehl.

β-Reihe.

Einwirkung von Thiophosgen auf β,p-Aminotrimethylpiperidin.

Der Versuch wurde genau nach derselben Methode wie in der α-Reihe ausgeführt. Das hier ähnlich wie bei der α-Base ausfallende Gemisch von salzsauren Salzen wurde schon beim Abfiltrieren teilweise schmierig, und es gelang nicht, aus demselben krystallisierte Produkte zu isolieren.

Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf das β,p-Aminotrimethylpiperidin.

Chlorhydrat des β,p-Trimethylpiperidylcarbaminsäureesters, $HN(CH_3)_2C_5H_6NH - CO_2C_2H_5 . HCl$.

1 Mol. der β-Base (2,2 g) wird mit 1 Mol. Chlorkohlenester (2,3 g), beides in ätherischer Lösung, unter Eiskühlung versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einem feinen, weißen Krystallbrei vom Hydrochlorid des Esters. Die Ausbeute beträgt 3,7 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 253—254°, er ist zugleich Zersetzungspunkt. Das Chlorhydrat ist löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, Essigäther.

0,1662 g gaben 0,0974 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{23}N_2O_2Cl$	Gef.
Cl	14,2	14,49

β,p-Trimethylpiperidylcarbaminsäureester, $C_{11}H_{22}N_2O_2$.

Derselbe wird aus dem salzsauren Salz durch überschüssige 25prozentige Kalilauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunstenlassen desselben im Vakuum bleibt ein farbloses zähes Öl zurück, das bei 151—152° unter 12 mm destilliert.

Digitized by Google

0,2561 g gaben 0,5812 CO_2 und 0,2369 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{22}N_2O_2$	Gef. I	Gef. II
N	13,08	12,82	—
C	61,68	—	61,89
H	10,28	—	10,11

Bei längerem Stehen im Vakuum wird das Öl krystallinisch. Es bilden sich scheinbar rhombische Doppelpyramiden, deren Prismenflächen parallel zur Basis quer gestreift sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 68°.

Das *Pikrat* wird erhalten durch Fällen der alkoholischen Lösung mit einer gleichen Lösung von Pikrinsäure, wobei es sich als feinpulveriger Niederschlag abscheidet. Aus abs. Alkohol umkrystallisiert, resultieren schön ausgebildete, lange Prismen, die bei 164—165° schmelzen. Sie sind löslich in Wasser, absolutem und verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Toluol.

0,1256 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 23° und 761,8 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{25}N_5O_9$	Gef.
N	15,80	16,11

Einwirkung von Kohlendioxyd auf das β,p-Aminopiperidin. Carbaminat, $NH(CH_3)_3C_5H_6NH—COOH(NH_2C_5H_6[CH_3]_3NH)$.

Durch Einleiten von trocknem Kohlendioxyd in die ätherische Lösung der β-Base scheidet sich das β-Piperidylcarbaminat ab, das wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften schnell abgesaugt werden muß und mit absolutem Äther gewaschen wird. Der rein weiße Körper schmilzt, über konz. Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, bei 92°. Er ist löslich in Wasser, absolutem und gewöhnlichem Alkohol, in Essigäther, Benzol und Aceton in der Hitze; durch Äther und Petroläther wird er nicht in Lösung gebracht.

0,1308 g gaben 20,1 ccm Stickgas bei 24° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{36}N_4O_2$	Gef.
N	17,08	17,2

Dieser Körper wurde analog dem der α-Reihe mittelst P_2O_5, $POCl_3$, $ZnCl_2$ und geschmolzenem Natriumacetat be-

Digitized by Google

handelt, in der Erwartung, einen dem α-Esothioharnstoff entsprechenden inneren Harnstoff zu erhalten, aber mit demselben Mißerfolge, wie in der α-Reihe. Die Carbaminsäure wurde zerstört unter Zerfall in β,p-Aminotrimethylpiperidin und Kohlensäure.

B. Uber Säure- und Harnstoffderivate der α-und β,p-Aminotrimethylpiperidine;

von *A. Zart.*[1])

α-Reihe.

Dibenzoyl-α,p-aminotrimethylpiperidin,
$(C_5H_7[CH_3]_3N_2)(C_6H_5{-}CO)_2$.

Das α,p-Amin wird in Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht und bei häufigem, kräftigem Schütteln allmählich mit der dreifachen molekularen Menge Benzoylchlorid versetzt. Das Reaktionsprodukt erscheint als gelbes Öl, das zum Schluß ausgeäthert wird. Nach dem Abdampfen des Äthers löst man in heißem Alkohol und gibt so viel heißes Wasser zu, bis gerade eine Trübung entsteht. Beim Abkühlen kommen schöne, stäbchenförmige, an einem Ende mit zwei Abschrägungsflächen versehene Krystalle heraus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzp. 192—193° zeigten. Die Ausbeute des so gereinigten Produktes betrug 50 Proz. Der Körper läßt sich auch aus Benzol gut umkrystallisieren, ist dagegen in Wasser in der Siedehitze so gut wie unlöslich und reagiert neutral.

I. 0,1450 g gaben 10 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.
II. 0,2294 g „ 0,6312 CO_2 und 0,1549 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_2N_2$	Gef. I	Gef. II
N	8,00	7,97	—
C	75,43	—	75,04
H	7,43	—	7,50

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1903.

Digitized by Google

α,p-Trimethylpiperidinphenylharnstoff,
$(C_5H_7[CH_3]_3N)NHCONHC_6H_5$.

1,5 g der Base wurden in hinreichender Menge trocknen Benzols gelöst und zu einer gleichen Lösung von 2,2 g Phenylisocyanat vorsichtig und unter Kühlung zugesetzt. Unter starker Erwärmung entsteht ein weißer, fester Niederschlag, 2,5 g. Derselbe löst sich leicht in heißem absoluten Alkohol im Verhältnis 1:5 und kommt beim Abkühlen in einem Krystallbrei wieder heraus. Gibt man zu der heißen alkoholischen Lösung vorsichtig Wasser, so krystallisiert auf einmal ein Filzwerk schöner langer Nadeln mit abgeschrägten Enden heraus. Der Harnstoff ist unlöslich in Benzol, Äther, Petroläther, Wasser, Toluol, leicht löslich in absolutem Alkohol. Schmelzp. 211—212°.

I. 0,1342 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei 18° und 769 mm Druck.
II. 0,1575 g „ 0,3970 CO_2 und 0,1244 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{23}N_3O$	Gef. I	Gef. II
N	16,09	16,22	—
C	68,07	—	68,81
H	8,85	—	8,78

Das *Chlorhydrat* löst sich erst in viel heißem Wasser und kommt beim Abkühlen in prachtvollen, vielseitigen Krystallen heraus.

Das *Pikrat* ist ein aus heißem Alkohol schön krystallisierendes Salz.

α,p-Trimethylpiperidinphenylthioharnstoff,
$(C_5H_7[CH_3]_3N)NHCSNHC_6H_5$.

Die Gewinnung des Phenylsenfölderivates bereitete große Schwierigkeiten. Als ich die Base mit Phenylsenföl in absolutem Alkohol erwärmte, erhielt ich nicht den gewünschten Harnstoff, sondern, wohl infolge des stark basischen Charakters des Amins, Phenylsulfurethan, charakterisiert durch den Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung.

Als ich die beiden Komponenten in Benzollösung

Digitized by Google

zusammengab, entstand kein Niederschlag; wohl kam derselbe auf Zugabe von abs. Äther heraus, aber in flockig-öliger Form. Zum Ziele gelangte ich auf folgendem Wege: 2 g α,p-Amin wurden in abs. ätherischer Lösung zu einer solchen von 2 g Phenylsenföl gegeben. Es erfolgte keine sichtbare Reaktion. Nun wurde allmählich in geringen Portionen mit Petroläther versetzt bei häufigem Reiben mit einem Glasstabe an der Gefäßwandung; dabei kam ein feiner krystallinischer Niederschlag heraus, der bei 90° sinterte und bei 100° schmolz. Er wurde in wenig Essigäther gelöst und dann rasch sehr viel Petroläther zugegeben. Nach einigem Reiben und längerem Stehenlassen setzt sich die milchige Trübung in feinen Krystallen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren, das von viel Materialverlust begleitet ist, unscharf bei 104° schmolzen. Die folgenden Angaben beziehen sich auf dieses Produkt. Überläßt man das Filtrat der freiwilligen, langsamen Verdunstung, so scheiden sich ungefähr in einer Woche auf dem Boden des Gefäßes schön ausgebildete Krystalle in Gruppen vereinigt ab, die bei 110° schmelzen. Der Thioharnstoff ist unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Petroläther, von Benzol, Alkohol und Essigäther wird er leicht aufgenommen. Bei starkem Erwärmen zersetzt er sich unter Ammoniakentwicklung.

I. 0,0963 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.
II. 0,1020 g „ 0,0846 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{23}N_3S$	Gef. I	Gef. II
N	15,16	14,88	—
S	11,55	—	11,42

Das *Pikrat* erhält man beim Versetzen der konz. alkoholischen Lösung des Harnstoffs mit einer solchen von Pikrinsäure als einen fein-krystallinischen Niederschlag, der sich in Alkohol bedeutend leichter löst als das später zu beschreibende Salz des Isomeren.

Das *Chlorhydrat* erhält man in feinen Krystallen,

Digitized by Google

wenn man die Lösung des Harnstoffs in konz. Salzsäure abkühlt. Es läßt sich aus Wasser umkrystallisieren, erscheint aber nicht in so gut ausgebildeten Formen als das weiterhin erwähnte isomere.

α,p-Trimethylpiperidinharnstoff, $(C_5H_7[CH_3]_3N)NHCONH_2$.

Das salzsaure α,p-Aminotrimethylpiperidin wurde durch Einleiten trocknen HCl-Gases in die ätherische Lösung der Base dargestellt. Es wurde nach dem Verjagen des Äthers noch bei 105° mehrere Stunden lang getrocknet, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war. 4,5 g (1 Mol.) desselben wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit 1,8 g (2 Mol.) Kaliumcyanat in konz. wäßriger Lösung versetzt und im Vakuum über konz. Schwefelsäure zur Trockne eingedunstet. Nun wurde mit Wasser aufgenommen und mit starker Natronlauge versetzt. Der Harnstoff schied sich dabei in flüssiger Form ab, erwies sich als unlöslich in Äther, konnte aber mit Essigäther sehr gut herausgenommen werden. Nach Verdampfen des Essigäthers im Vakuum blieb ein Öl zurück, das allmählich erstarrte. Noch einmal in viel Essigäther gelöst, schieden sich beim Eindunsten im Vakuum Krystallblättchen ab, die unscharf bei 55° schmolzen und schon unter 100° Zersetzungserscheinungen zeigten. Der Harnstoff ist stark hygroskopisch. Es löst sich außerordentlich leicht in Alkohol und Wasser.

Das *Chlorhydrat* erhält man, wenn man den Harnstoff in heißer verdünnter Salzsäure löst und die Lösung erkalten läßt, in schön ausgebildeten, monoklin säulenförmigen Krystallen. Es wird von der ungefähr 15fachen Menge heißen Alkohols aufgenommen und aus diesem durch Äther wieder abgeschieden. Es zersetzt sich bei 278° ohne zu schmelzen. Zur Analyse wurde mehrere Male aus Alkohol-Äther umkrystallisiert.

0,1093 g gaben 0,0717 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{19}N_3O.HCl$	Gef.
Cl	16,07	16,23

Digitized by Google

Chlorhydrat des symm. Di-α,p-trimethylpiperidinharnstoffs,
$(C_5H_7[CH_3]_3N)_2(NH)_2CO$.

Der eben beschriebene Harnstoff wurde zur Reinigung in das Chlorhydrat übergeführt, aus diesem mit Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt und mit viel Essigäther aufgenommen. Die Lösung wurde $^1/_2$ Stunde lang mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb ein Öl, das im Vakuum allmählich erstarrte. Dieses Produkt wurde ohne weitere Reinigung in einem Reagenzglas im Schwefelsäurebade ungefähr 3 Stunden lang auf 150—200° erhitzt. Es fand lebhafte Ammoniakentwicklung statt, und am Ende des Rohres schieden sich weiße Krystalle von Ammoniumcarbonat ab. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einer braunen, glasartigen Masse, die rasch zerkleinert und durch Äther extrahiert wurde. Zu der ätherischen Lösung gab ich ungefähr 1 ccm Wasser und schüttelte tüchtig durch; beim Stehenlassen schied sich am Boden ein braunes Öl ab. Dieses wurde nach Abschütten des Äthers in Salzsäure gelöst und die Lösung zur Trockne eingedampft. Das dabei erhaltene feste salzsaure Salz wurde mit abs. Alkohol aufgenommen und die Lösung mit dem doppelten Volumen abs. Äthers versetzt, worauf reichliche Krystallabscheidung stattfand.

I. 0,0978 g gaben, bei 105° getrocknet, 12,5 ccm Stickgas bei 23° und 758 mm Druck.

II. 0,1139 g gaben 0,0847 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{34}N_4O.2HCl$	Gef. I	Gef. II
N	14,62	14,37	—
Cl	18,54	—	18,40

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und gibt aus konz. Lösung mit Platinchlorid nach einigem Stehen ein sehr schön krystallisierendes Platinat.

β-Reihe.

Dibenzoyl-β,p-aminotrimethylpiperidin.
$(C_5H_7[CH_3]_3N_2)(C_6H_5CO)_2$.

Die Darstellungsweise ist dieselbe wie bei dem oben beschriebenen Isomeren. Das weiße, feste Reaktions-

Digitized by Google

produkt wurde abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Es löst sich in demselben beim Kochen im Verhältnis 1 : 18 und kommt beim Abkühlen in prächtig ausgebildeten Rhomboedern heraus, die an einer Kante eine Abschrägungsfläche zeigen. Diese enthalten 1 Mol. Wasser, das auch bei hohen Temperaturen nicht fortgeht. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Zur Analyse wurde der Körper mehrere Male aus Alkohol-Äther umkrystallisiert und bei 110° getrocknet. Schmelzp. 210—211°.

I. 0,1701 g gaben 12 ccm Stickgas bei 18,5° und 753 mm Druck.
II. 0,1363 g „ 0,3580 CO_2 und 0,0937 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_2 + H_2O$	Gef. I	Gef. II
N	7,61	8.07	—
C	71,74	—	71,63
H	7,61	—	7,54

β-Trimethylpiperidinphenylharnstoff, $(C_5H_7[CH_3]_3N)NHCONHC_6H_5$.

2 g der β-Base wurden in ungefähr 15 ccm abs. Äther gelöst und unter Kühlung zu einer abs. ätherischen Lösung von 2 g Phenylisocyanat gegeben. Es fällt ein weißer, glasiger Niederschlag von schmieriger Konsistenz aus, der in Wasser unlöslich ist. Nach dem Absaugen des Äthers wird er allmählich undurchsichtig weiß und löst sich in Benzol selbst bei andauerndem Kochen nicht auf. Durch Alkohol wird er leicht aufgenommen, wird durch denselben aber zerlegt, denn auf Zugabe von Wasser fällt ein Öl aus, das nach längerem Stehen fest wird und dann den Schmelzpunkt des Phenylurethans, 52°, zeigt. Löst man den Harnstoff in Essigäther, von dem er sehr leicht aufgenommen wird, so kann man ihn durch ganz vorsichtiges Zugeben von Petroläther in weißen Krystalldrusen erhalten. Ich verfuhr so, daß ich wenig Petroläther bis zu einer Trübung zugab, dann bis zur Klärung stehen ließ und nun wieder mit Petroläther versetzte. Gibt man viel von demselben auf einmal zu, so fällt ein Öl, das nicht oder jedenfalls schwer erstarrt.

Digitized by Google

Der feste Harnstoff zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt und ging nach öfterem Umkrystallisieren zwischen 130—138° in den flüssigen Zustand über. Bei zwei nacheinander dargestellten Portionen ergab die Analyse folgendes Resultat:

0,0821 g gaben, bei 100° getrocknet, 11,7 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{23}N_3O$	Gef.
N	16,55	16,09

Bemerkenswert ist, daß der beim Zusammengeben der ätherischen Lösungen der beiden Komponenten ausfallende Harnstoff zunächst in Benzol unlöslich ist. Wenn man ihn aber aus Essigäther umkrystallisiert hat, so wird er von der 15fachen Menge siedenden Benzols aufgenommen und kommt dann nach dem Abkühlen in einigen Tagen in schönen Würfeln heraus. Im Vakuum getrocknet, sintern dieselben bei 80° und zeigen bei 87° Zersetzungserscheinungen. Trocknet man sie bei 105°, so sintern sie erst bei 130° und sind bei 138° klar geschmolzen. In der Annahme, daß dieselben Krystallbenzol enthalten, bestimmte ich den Gewichtsverlust beim Trocknen bei 105° und erhielt folgendes Resultat:

0,1941 g verloren 0,0495 g.

	Ber. für $C_{15}H_{23}N_3O + C_6H_6$	Gef.
N	23,00	25,38

Eine Stickstoffbestimmung der bei 105° getrockneten Substanz machte es wahrscheinlich, daß die zu große Gewichtsabnahme beim Trocknen durch einen Stickstoffverlust des Harnstoffes hervorgerufen wird:

0,0943 g gaben 12 ccm Stickgas bei 21° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{23}N_3O$	Gef.
N	16,09	14,54

Nimmt man beim Vermischen der ätherischen Lösung auf 1 Mol. der Base 2 Mol. Phenylisocyanat, so erhält man einen festen, weißen Niederschlag, der bei 180° schmilzt, in Benzol unlöslich ist, aber nach einer Krystalli-

Digitized by Google

sation aus Essigäther in der oben beschriebenen Form erscheint.

β,p-Trimethylpiperidinphenylthioharnstoff, $(C_5H_7[CH_3]_3N)NHCSNHC_6H_5$.

2 g (1 Mol.) der β-Base wurden in abs. ätherischer Lösung zu einer solchen von 4 g (2 Mol.) Phenylsenföl gegeben. Unter Erwärmung entsteht ein weißer, fester Niederschlag, 3,6 g, der, abgesaugt und mit Äther gewaschen, bei 161° schmilzt. Er löst sich in der 8—9fachen Menge siedenden Benzols; die Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallkuchen. Der Schmelzpunkt bleibt konstant bei 160—161°. Vom Alkohol wird der Thioharnstoff leicht aufgenommen und durch Wasser unverändert abgeschieden.

I. 0,1835 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 17° und 767 mm Druck.
II. 0,1419 g „ 0,1203 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{23}N_3S$	Gef. I	Gef. II
N	15,16	15,19	—
S	11,64	—	11,67

Zum Versuch, ob sich noch ein zweites Molekül Senföl anlagern oder sich der Harnstoff in eine isomere Form umwandeln ließe, wurde mit der molekularen Menge Senföl längere Zeit auf dem Wasserbade in Benzollösung erhitzt. Beim Abkühlen erschien quantitativ das Ausgangsprodukt wieder.

Das *Pikrat* erhält man beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Pikrinsäure in schönen, gelben Rhomboedern.

Das *Chlorhydrat* erhält man beim Abkühlen der salzsauren Lösung des Harnstoffs in gut ausgebildeten Würfeln, die in Wasser schwer löslich sind.

β,p-Trimethylpiperidinharnstoff, $(C_5H_7[CH_3]_3N)NHCONH_2$.

Das salzsaure Salz der β-Base, auf die beim Isomeren beschriebene Weise dargestellt, wird mit etwas mehr

Digitized by Google

als der molekularen Menge Kaliumcyanat versetzt und die konzentrierte wäßrige Lösung im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit starker Natronlauge versetzt. Der Harnstoff scheidet sich als Öl ab und wird leicht von Essigäther gelöst. Beim Eindunsten desselben bleibt ein fester, weißer Körper zurück, der bei ungefähr 165° schmilzt. Löst man ihn noch einmal in ungefähr der 16fachen Menge heißen Essigäthers und engt die Lösung etwas ein, so erstarrt dieselbe beim Abkühlen zu einem Krystallbrei. Nach viermaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant bei 170—171°.

Der Harnstoff löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist dagegen unlöslich in Äther. Er zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Ammoniakentwicklung.

I. 0,1833 g gaben, im Vakuum getrocknet, 36,5 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

II. 0,1421 g gaben 0,3028 CO_2 und 0,1325 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{19}N_3O$	Gef. I	Gef. II
N	22,70	22,84	—
C	58,38	—	58,01
H	10,27	—	10,36

Das *Chlorhydrat* erhält man, wenn man den Harnstoff in rauchender Salzsäure löst, beim Abkühlen der erwärmten Lösung in einem reichlichen Niederschlag rhomboedrischer Krystalle. Diese zersetzen sich, auf Ton getrocknet, bei 240° ohne vorher zu schmelzen. Zur Analyse wurde das in Wasser leicht lösliche salzsaure Salz mehrere Male aus abs. Alkohol umkrystallisiert, in dem es sich bei Siedehitze im Verhältnis 1:50 löst.

0,1500 g gaben 0,0978 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{19}N_3O.HCl$	Gef.
Cl	16,07	16,12

Mit *Platinchlorid* entsteht in der wäßrigen Lösung des Salzes kein Niederschlag, wohl aber kommen nach Zugabe von abs. Alkohol schöne gelbe Stäbchen heraus, die an der einen Schmalseite zwei Abschrägungen zeigen.

Digitized by Google

Das *Bromhydrat* erhält man nach Lösen des Harnstoffs in konz. Bromwasserstoffsäure und Abkühlen der Lösung in unregelmäßig fünfseitigen Blättchen. Es wird von Wasser leicht aufgenommen, läßt sich aus Alkohol-Äther umkrystallisieren und zersetzt sich bei 200°.

Das *Jodhydrat* gewinnt man auf dieselbe Weise aus rauchender Jodwasserstoffsäure in einer reichlichen Krystallausscheidung. Es läßt sich aus abs. Alkohol gut umkrystallisieren.

Mit *Pikrinsäure* gab die alkoholische Lösung keinen Niederschlag; ein solcher erschien erst nach dem Verdünnen mit abs. Äther in mikroskopisch kleinen Krystallen.

Symm. Di-β,p-trimethylpiperidinharnstoff.

Der eben beschriebene Harnstoff wurde in einem Reagenzglase im Schwefelsäurebade erhitzt. Es entweicht Ammoniak, indem sich die Flüssigkeit zuerst gelb und dann dunkelbraun färbt. Nach fünfstündigem Erhitzen, bei dem die Badtemperatur bis auf 240° stieg, wurde erkalten gelassen, und die Flüssigkeit erstarrte zu einem braunen, spröden, glasartigen Körper. Derselbe wird nach Zerschlagen des Glases rasch zerkleinert — er ist stark hygroskopisch — und mit abs. Äther extrahiert. Nach Einengen der ätherischen Lösung wurden einige Tropfen Wasser zugegeben, umgeschüttelt und stehen gelassen. Nach 12 Stunden hatten sich aus der entstandenen Trübung an den Glaswandungen schöne, weiße Krystalldrusen angesetzt. Dieselben zeigten bei 100° Zersetzungserscheinungen, wohl infolge ihres Krystallwassers, und schmolzen, bei 105° getrocknet, unscharf zwischen 155° und 160°. Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Zum Umkrystallisieren wurde der getrocknete Körper wieder in abs. Äther gelöst und mit Wasser gefällt. Das bei 105° getrocknete Produkt gab bei der Analyse Zahlen, die für den symm. Harnstoff mit 1 Mol. Wasser stimmen.

I. 0,1385 g gaben 20,5 ccm Stickgas bei 20° und 777 mm Druck.
II. 0,1309 g „ 0,2975 CO_2 und 0,1269 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{17}H_{34}N_4O + H_2O$	Gef. I	Gef. II
N	17,07	17,28	—
C	62,20	—	61,99
H	10,98	—	10,77

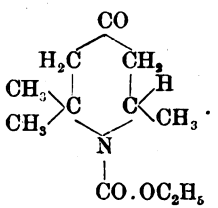
Das *Chlorhydrat* wird aus der salzsauren Lösung durch abs. Alkohol in feinen, weißen Krystallen abgeschieden.

Mit *Pikrinsäure* entsteht in alkoholischer Lösung ein geringer bräunlicher Niederschlag, auf Zugabe von Äther fallen reichlich braune Flocken.

C. Über Carbäthoxyvinyldiacetonamin und Umwandlungsprodukte desselben.

von *Herbert Thoerl.*

Carbäthoxyvinyldiacetonamin,



Zur Darstellung dieser Verbindung hat sich der folgende Weg am geeignetsten erwiesen. 1 Mol. Vinyldiacetonamin wird mit 1 Mol. Chlorkohlensäureester in Äther vermischt und unter Zusatz einer gesättigten Kaliumcarbonatlösung, die reichlich 1 Mol. Kaliumcarbonat enthält, etwa 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Darauf wird der Äther abgehoben und abgedampft, wobei ein dickes Öl als Rückstand hinterbleibt. Aus demselben scheidet sich Vinyldiacetonaminchlorhydrat krystallinisch ab, welches abgepreßt wird. Das ölige Filtrat wird im Vakuum destilliert, der von 120 bis 150° unter 10 mm Druck übergehende Anteil enthält das Carboxäthylvinyldiacetonamin. Die Ausbeute beträgt etwa 70 Proz. Der Destillationsrückstand besteht noch aus Vinyldiacetonaminchlorhydrat. Beim wiederholten Fraktionieren des von 120—150° siedenden Anteiles

Digitized by Google

erhält man ein unter 12 mm Druck bei 141—142° übergehendes farbloses Liquidum, welches erst nach einiger Zeit, bisweilen aber sofort krystallinisch erstarrt. Durch Abpressen auf Ton erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff eine weiße Substanz vom Schmelzp. 34—35°, die in Alkali unlöslich ist.

I. 0,1814 g gaben 0,4118 CO_2 nnd 0,1442 H_2O.
II. 0,1883 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 19° und 754 mm Druck.
III. 0,2368 g „ 14,4 ccm „ „ 20° „ 757 mm „

	Ber. für $C_{11}H_{19}NO_3$	Gef. I	II	III
C	61,93	61,91	—	—
H	8,98	8,90	—	—
N	6,57	—	6,90	6,87

Oxim des Carbäthoxyvinyldiacetonamins.

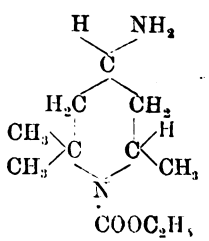
Man löst das Carbäthoxyvinyldiacetonamin in Methylalkohol und fügt eine wäßrige Auflösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) hinzu. Darauf wird mit der berechneten Menge Natriumbicarbonat versetzt, worauf sich das Oxim allmählich quantitativ abscheidet. Beim Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man feine Blättchen vom Schmelzp. 136°. Aus Wasser scheidet sich das Oxim in feinen Nadeln ab.

I. 0,1432 g gaben 0,3027 CO_2 und 0,1152 H_2O.
II. 0,1947 g gaben 21 ccm Stickgas bei 20° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{20}N_2O_3$	Gef. I	II
C	57,59	57,69	—
H	8,77	8,97	—
N	12,28	—	12,63

Reduktion des Carbäthoxyvinyldiacetonaminoxims.

p-Aminocarbäthoxytrimethylpiperidin,



Digitized by Google

Das Oxim läßt sich sehr schwer in saurer Lösung reduzieren. Als beste Methode wurde dafür die folgende gefunden.

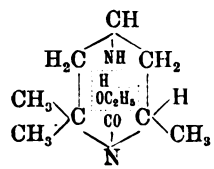
2 g Oxim wurden in 25 ccm Alkohol gelöst, 5 ccm Wasser und soviel 50prozentige Essigsäure hinzugefügt, wie ungefähr 96 g 2,5prozentigem Natriumamalgam entspricht. Darauf wird auf dem Wasserbade erhitzt und die 96 g Amalgam allmählich durch den Kühler geworfen. Ist dasselbe verbraucht, so wird nach dem Abpressen des ausgeschiedenen Natriumacetats im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit starker Natronlauge übersättigt. Das sich abscheidende dicke Öl läßt sich mit Äther aufnehmen und kann, nachdem der letztere entfernt ist, im Hochvakuum destilliert werden. Unter 0,5 mm Druck siedet dasselbe bei 125 bis 130° als farblose, dicke, stark basische Flüssigkeit. Die Base sott bei nochmaliger Rektifikation unter 12 mm Druck bei 160°.

Von den Salzen ist besonders charakteristisch das *Pikrat*, welches man durch Zusammengeben einer ätherisierten Lösung von Pikrinsäure mit einer ebensolchen der Base auf Zusatz eines Tropfens absol. Alkohol erhält.

I. 0,0575 g gaben 10,3 ccm Stickgas bei 14° u. 760,8 mm Druck.
II. 0,1266 g gaben 0,2141 CO_2 und 0,0677 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{25}O_9N_5$	Gef. I	Gef. II
C	46,05	—	46,10
H	5,64	—	5,98
N	15,80	15,67	—

Die Base konnte bisher nicht durch Abspaltung der Elemente des Alkohols unter Paraverkettung in den gewünschten inneren Harnstoff



Digitized by Google

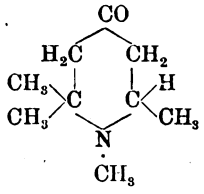
übergeführt werden. Indessen ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, diese innere Kondensation noch zu erreichen, da die Versuche wegen Ausbruch des Krieges August 1914 vorzeitig abgebrochen werden mußten.

Über einige Derivate der cyclischen Acetonbasen.

I. Über die Methylierung des Vinyldiacetonamins;

von *Herbert Thoerl.*

N-Methylvinyldiacetonamin,



Die direkte Methylierung des Vinyldiacetonamins an der Imidogruppe ist sehr schwierig durchzuführen. Aus den Einwirkungsprodukten von Jodmethyl auf diese Verbindung läßt sich das N-Methylvinyldiacetonamin von dem Ausgangsmaterial wegen seiner sehr ähnlichen Eigenschaften kaum trennen. Die Methode der Methylierung vermittelst Formaldehyd versagt aber, da hierbei hochsiedende Kondensationsprodukte entstehen.

Um zum N-Methylvinyldiacetonamin zu gelangen, mußte daher ein Umweg über die Vinyldiacetonalkamine eingeschlagen werden, welch letztere sich mit Formaldehyd sehr gut N-methylieren lassen. Die Methylvinyldiacetonalkamine werden dann nach der Vorschrift, die Willstätter für die Oxydation des Tropins zum Tropinon gegeben hat, in das N-Methylvinyldiacetonamin übergeführt. Hierbei ist aber die merkwürdige Tatsache zu berichten, daß beide N-Methylvinyldiacetonalkamine sehr viel schwerer in das Keton umgewandelt werden können als das Tropin und ψ-Tropin, besonders das α,N-Methylvinyldiacetonalkamin ist sehr beständig gegen Oxydations-

Digitized by Google

mittel. Es wurden daher die besten Resultate mit der β-Reihe erhalten, indessen konnte festgestellt werden, daß aus beiden Alkaminen bei der Oxydation ein und dasselbe N-Methylvinyldiacetonamin entsteht, da die aus beiden Reihen hergestellten Oxime identisch sind.

11,4 g β-Methylalkamin, vermittelst Formaldehyd nach dem w. u. von Zart[1]) angegebenen Verfahren bereitet, wird in 4,30 g Eisessig aufgelöst und mit 4,85 g Chromsäure in 4,85 g Wasser und 30 g Eisessig vermischt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die grüne Flüssigkeit wird nun im Vakuum möglichst vom Eisessig befreit und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, mit Alkali übersättigt und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Den Rest der Base kann man durch Wasserdampf aus der alkalischen Lauge übertreiben und das Destillat mit konz. Salzsäure eindampfen. Die im Äther enthaltene ölige Base sott bei der fraktionierten Destillation unter 12 mm von 100—115°, Hauptmenge von 100—110°. Die Ausbeute betrug 8,1 g. Aus diesem Destillat krystallisierten bei einigem Stehen 2 g eines festen Körpers aus, die als unverändertes β-Vinyldiacetonalkamin erkannt wurden.

Zur weiteren Reinigung wurde die Rohbase in das *Bromhydrat* durch Eindampfen mit konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade übergeführt. (Das Chlorhydrat ist sehr zerfließlich.) Das Bromhydrat wurde in Alkohol warm gelöst und die beim Erkalten zuerst ausfallende Krystallmasse abgetrennt, da sie noch Anteile vom unveränderten Ausgangsmaterial enthielt. Die alkoholische Mutterlauge wird wieder eingedampft und erneut in heißem Alkohol aufgenommen und nun mit Äther bis zur starken Trübung versetzt. Die sich abscheidende Krystallmasse stellt das ziemlich reine Bromhydrat des N-Methylvinyldiacetonamins dar.

---

[1]) Siehe S. 178.

Digitized by Google

I. 0,1229 g gaben, im Vakuum getrocknet, 0,2061 CO_2 und 0,0893 H_2O.
II. 0,1917 g gaben 9,8 ccm Stickgas bei 18° und 739 mm Druck.
III. 0,1214 g „ 0,0958 AgBr.

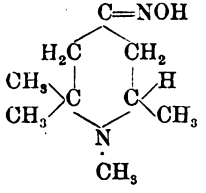
	Ber. für $C_9H_{18}ONBr$	Gef. I	II	III
C	45,75	45,74	—	—
H	7,68	8,13	—	—
N	5,94	—	5,83	—
Br	33,85	—	—	33,58

Die *freie Base* erhält man aus diesem Bromid durch Lösen in Wasser und Behandlung mit Alkali als Öl, welches unter 13 mm bei 98—100° als farbloses, stark lichtbrechendes, dickes Liquidum übergeht, welches nicht krystallisiert. Bei nochmaliger Rektifikation sott sie unter 14 mm Druck bei 96—97°.

I. 0,1786 g gaben 0,4542 CO_2 und 0,1724 H_2O.
II. 0,1442 g „ 11,3 ccm Stickgas bei 22° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}ON$	Gef. I	II
C	69,61	69,36	—
H	11,05	10,80	—
N	9,03	—	8,92

N-Methylvinyldiacetonaminoxim,



Das Oxim wird leicht in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man zu dem Keton direkt die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat hinzusetzt und nach dem Erkalten mit konz. wäßriger Kaliumcarbonatlösung übersättigt. Zuerst scheidet sich ein Öl ab, welches man in Äther aufnimmt. Beim Verdunsten desselben erstarrt es allmählich. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther gewinnt man ein in büschelförmigen Aggregaten aus kleinen säulenförmigen Prismen krystallisierendes Produkt, welches bei 93° schmilzt.

Digitized by Google

Aus dem α-Alkamin erhält man auf demselben Wege ein gleichschmelzendes Produkt. Der Mischschmelzpunkt mit dem Oxim aus dem β-Alkamin zeigt keine Depression an.

I. 0,1346 g gaben 0,3166 CO_2 und 0,1302 H_2O.
II. 0,1579 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{18}ON_5$	Gef. I	Gef. II
C	63,47	64,15	—
H	10,66	10,82	—
N	16,47	—	16,95

Pikrat des Oxims. Da die Analysenresultate noch nicht hinlänglich genau mit den von der Theorie geforderten Werten überein zu stimmen schienen, wurde noch das Pikrat des Oxims durch Zusammengeben von absolut ätherischen Lösungen der beiden Komponenten dargestellt. Zur Reinigung wurde es mit wenig absolutem Alkohol angerieben und viel abs. Äther gewaschen, es schmilzt in diesem Zustande unter Aufschäumen bei 216°. Das Pikrat krystallisiert in sehr feinen fadenartigen Nadeln.

I. 0,1276 g gaben, im Vakuum getrocknet, 0,2124 CO_2 und 0,0670 H_2O.
II. 0,1240 g gaben 18,8 ccm Stickgas bei 18° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_8N_5$	Gef. I	Gef. II
C	45,09	45,40	—
H	5,30	5,87	—
N	17,55	—	17,71

II. Über einige Semicarbazone und Phenylhydrazone der cyclischen Acetonbasen;

von *August Baudrexel.*[1])

Die Versuche wurden hauptsächlich zu dem Zweck ausgeführt, um für die wichtigeren cyclischen Acetonbasen charakteristische Derivate zu finden, die gestatten

[1]) Inaug.-Diss. Kiel 1908.

Digitized by Google

würden, dieselben leicht zu identifizieren. Keines der angewandten Reagenzien (Semicarbazidchlorhydrat, Phenylhydrazin, und Nitrophenylhydrazin) ist aber besonders hierzu geeignet; es empfiehlt sich vielmehr immer noch, die schon bekannten[1]), leicht darstellbaren und schön krystallisierten Oxime zum Nachweis zu benutzen.

1. Semicarbazone.

a) Vom Vinyldiacetonamin, $NH(CH_3)_3C_5H_5N—NH—CO—NH_2$.

2,5 g Semicarbazidchlorhydrat werden in 8 g Wasser gelöst und mit 3 g Base versetzt. Es findet zunächst keine Ausscheidung statt; vermittelst gesättigter Kaliumcarbonatlösung kann man aber ein Öl abtrennen, das in Äther unlöslich ist und durch längeres Reiben krystallinisch wird. Äther beschleunigt die Krystallisation. Die Ausbeute an diesem Produkte beträgt 6 g, dasselbe ist aber stark alkalihaltig und wird deshalb zur Befreiung vom Alkali in absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Einengen desselben werden die ausfallenden und abfiltrierten Krystalle bis zur Schmelzpunktskonstanz zweimal aus der 6fachen Menge Benzol umkrystallisiert. Schmelzp. 196—197°.

I. 0,1231 g gaben, bei 100° getrocknet, 29,1 ccm Stickgas bei 9° und 751 mm Druck.

II. 0,1246 g „ 0,2502 CO_2 und 0,1048 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}N_4O$	Gef. I	Gef. II
N	28,28	27,97	—
C	54,54	—	54,76
H	9,09	—	9,40

Oxalat des Semicarbazons. Das Semicarbazon wird in abs. Alkohol gelöst und mit wasserfreier Oxalsäure in abs. ätherischer Lösung versetzt. Es fällt sofort ein weißes Salz aus, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln Äther, Benzol, abs. Alkohol, Essigäther, Toluol unlöslich ist, in Wasser und viel gewöhnlichem Alkohol aber zur Lösung gebracht werden kann. Aus letzterem zweimal umkrystallisiert, schmilzt es konstant bei 182°.

[1]) a. a. O. S. 1.

Digitized by Google

0,1029 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 12° und 750,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{20}N_4O_5$	Gef.
N	19,44	19,54

Das *Pikrat* kann nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Semicarbazon.

1 Mol. Semicarbazon (0,5 g) wird in 2 Mol. verdünnter Salzsäure gelöst und dazu 1 resp. 2 Mol. Natriumnitrit (0,4 g resp. 0,8 g) in konz. wäßriger Lösung unter Eiskühlung gegeben. Durch konz. Kaliumcarbonat wird ein Öl erhalten, das als Vinyldiacetonamin identifiziert wird. Durch die salpetrige Säure wird also die Semicarbazongruppe zerstört.

Semicarbazon des Triacetonamins.

Es wurden 1,7 g der Acetonbase mit 1,1 g Semicarbazidchlorhydrat, beides in wäßriger Lösung, versetzt. Durch Zusatz von konz. Kaliumcarbonat schieden sich 2,5 g eines stark alkalihaltigen Körpers aus. Mittelst abs. Alkohols davon befreit, erhält man aus dem Alkohol schöne, weiße Krystalle, die in Wasser, absolutem und gewöhnlichem Alkohol leicht, in Äther, Benzol, Toluol nicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 219—220°.

I. 0,1222 g gaben, bei 100° getrocknet, 27,6 ccm Stickgas bei 12,5° und 753,1 mm Druck.

II. 0,1119 g gaben 0,2323 CO_2 und 0,0949 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}N_4O$	Gef. I	Gef. II
N	26,5	26,51	—
C	56,6	—	56,3
H	9,5	—	9,98

2. Phenylhydrazone.

a) Vom Vinyldiacetonamin.

1 Mol. der Acetonbase wurde zu 1 Mol. Phenylhydrazin, letzteres in der gleichen oder doppelten, dreifachen oder fünffachen Menge 50prozentiger Essigsäure gelöst, gegeben. Es schied sich in keinem Fall auch nach wochen-

Digitized by Google

langem Stehen etwas aus. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird durch konz. Kaliumcarbonat ein zähes, gelbliches Öl isoliert, das sich aber nicht zur Krystallisation bringen läßt.

Aus der ätherischen Lösung fallen durch Oxalsäure und Pikrinsäure, in Äther gelöst, die Salze gleichfalls ölig aus. Ebenso gelang es nicht, das Nitrophenylhydrazon vom Vinyldiacetonamin nach der üblichen Methode darzustellen. Ganz ähnliche Resultate wurden beim Triacetonamin erhalten.

b) Vom Benzaldiacetonamin.

1 g Nitrophenylhydrazin wurde in 50 g 50prozentiger Essigsäure gelöst und mit der essigsauren Lösung von 1,3 g Benzaldiacetonamin in der Kälte versetzt. Nach einigen Stunden Stehens im Eisschrank schied sich ein gelbes Produkt ab. 1,9 g Ausbeute. Dasselbe ist löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in abs. Alkohol, Äther, Benzol. Zur Analyse wurde dasselbe mit Benzol ausgekocht, um es von unverändertem Nitrophenylhydrazin zu befreien, und dann aus Aceton umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 105—106°.

I. 0,1258 g gaben 17,8 ccm Stickgas bei 13° und 768,4 mm Druck.
II. 0,1342 g „ 0,3334 CO_2 und 0,0816 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}N_4O_2$	Gef. I	Gef. II
N	16,6	16,88	—
C	67.4	—	67,74
H	6,5	—	6,8

III. Über einige Tropeine der Vinyldiacetonalkamine;

von *Arthur Zart.*[1])

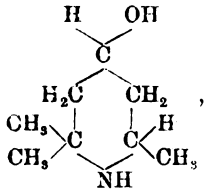
E. Fischer[2]) hat zuerst auf die Ähnlichkeit in der Struktur des Triacetonalkamins und des Tropins und auf das ähnliche physiologische Verhalten ihrer Derivate

[1]) Aus dessen Inaug.-Dissert. Berlin 1903.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1604 (1883); 17, 1799 (1884).

Digitized by Google

aufmerksam gemacht. Wenn spätere Versuche auch zeigten, daß diese Ähnlichkeit nur eine sehr beschränkte ist, so war der Hinweis doch der Anstoß zu zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete, in deren Verlauf die synthetische Darstellung neuer, wichtiger Arzneimittel gelang; zu diesen gehören das Eucain A, Eucain B und das Euphthalmin, die als Ersatz für die vom Tropin sich ableitenden Narkotika dienen sollen. Während Eucain A, von Merling entdeckt, heute wohl kaum noch praktisch Verwendung findet, hat sich das Eucain B in dem Arzneimittelschatz eingebürgert und es werden jährlich nicht unerhebliche Mengen davon produziert.

Harries[1]) fand bei seinen Untersuchungen über das Vinyldiacetonamin, daß das von E. Fischer dargestellte Vinyldiacetonalkamin $C_5H_7(CH_3)_3(OH)N$,



das bei 120—121° schmolz, ein Gemenge zweier Isomerer ist, und es gelang ihm, dasselbe durch die verschiedene Löslichkeit des salzsauren Salzes in Alkohol-Äther in eine β-Form vom Schmelzp. 160—161° und eine α-Form mit dem Schmelzp. 137—138° zu spalten. Das β-Vinyldiacetonalkamin konnte durch Kochen mit Natriumamylat quantitativ in das stabile α-Alkamin umgelagert werden.

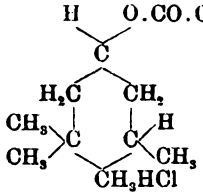
Im Verlauf der weiteren Arbeiten über diese Basen zeigte sich dann, daß ihr physiologisches Verhalten dem der Tropinbasen außerordentlich ähnlich ist. Von den am Stickstoff methylierten Alkaminen zeichnen sich viele Ester der labilen Form durch ihre mydriatische Wirkung aus, — so ist das von Harries[2]) dargestellte N-Methyl-

[1]) Diese Ann. **294**, 368 (1897).

[2]) Diese Ann. **294**, 340 (1897); **296**, 328 (1897). Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 665 (1898).

Digitized by Google

trimethylphenylglykolyloxypiperidin unter dem Namen



Euphthalmin als Mydriatikum bekannt geworden — während diejenigen des stabilen α,N-Methylalkamins diese Eigenschaften nicht besitzen.

In Rücksicht auf lokal anästhetische Eigenschaften verhalten sich die am Hydroxyl mit einer anästhesiophoren Gruppe, z. B. dem Radikal Benzoyl, Toluyl, Phenylacetyl, Cinnamyl substituierten Basen gerade umgekehrt[1]), es sind die stabilen Formen physiologisch wirksam, die labilen dagegen nicht. Dabei zeigen die am Stickstoff methylierten Derivate eine bedeutend größere toxische Wirkung, als die unmethylierten.

Über die Benzoylderivate der Vinyldiacetonalkamine ist sonst wenig, so nur aus den Patentschriften der Firma Schering und aus den vergleichenden Studien des Amerikaners Parsons[2]) über die Eigenschaften des Cocains und der beiden Eucaine, bekannt geworden.

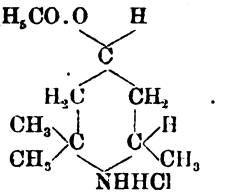
Geschichtlich sei bemerkt, daß Merling und A. Schmidt zuerst die anästhetisierende Wirkung des Benzoylvinyldiacetonalkamins beobachtet haben. Sie hatten aber zu ihren Versuchen noch das Gemisch der Alkamine vom Schmelzp. 121° benutzt. Erst durch die Entdeckung, daß dasselbe in zwei cistransisomere Formen getrennt werden konnte, ließ sich ein gut wirkendes einheitliches Präparat gewinnen. Benzoyltransvinyldiacetonalkamin kam dann unter dem Namen Eucain B in Form des Chlorhydrats als Anästhetikum in den Handel.

---

[1]) Zentralbl. 98, II, 693.
[2]) Zentralbl. 1902, 478.

Digitized by Google

Eucain B. Benzoyl-α-vinyldiacetonalkaminchlorhydrat,



9 g festes, gut getrocknetes Vinyldiacetonalkaminchlorhydrat werden mit etwas mehr als 7 g Benzoylchlorid in einem kleinen Rundkolben im Ölbade auf 125—130° erwärmt. Es entsteht eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung, die nach ungefähr 2 Stunden beendet ist. Aus dem Gemisch ist dabei eine feste Masse entstanden. Diese kocht man zur Umwandlung des noch vorhandenen Benzoylchlorides mit wenig Wasser auf und läßt erkalten. Das neu gebildete, in Wasser schwer lösliche salzsaure Salz wird mit der entstandenen Benzoesäure zusammen abgesaugt und in möglichst wenig abs. Alkohol gelöst. Es fällt auf Zugabe von Äther in hexagonalen Blättchen aus und schmilzt, den Angaben Parsons entsprechend[1]), bei 268°. In heißem Wasser löst es sich im Verhältnis 1:27, in kaltem Wasser noch schwieriger. Zur Analyse wurde das Präparat dreimal aus möglichst wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert.

I. 0,2600 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.
II. 0,2456 g „ 0,1252 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_2N.HCl$	Gef. I	Gef. II
N	4,94	4,96	—
Cl	12,52	—	12,61

Benzoyl-α-vinyldiacetonalkamin, $C_5H_7(CH_3)_3(OC_7H_5O)N$.

Die heiß gesättigte wäßrige Lösung des salzsauren Salzes wurde mit Soda versetzt. Die Base scheidet sich dabei als gelbes Öl aus, welches ausgeäthert und mit festem Kali getrocknet, nach dem Verdampfen des Äthers und

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

einigem Stehen zu einer gelblichen Masse erstarrt. Diese löst sich in der $1^1/_2$fachen Menge siedenden Petroläthers und kommt beim Erkalten sehr schön in großen glasglänzenden Krystallen heraus. Diese schmelzen abweichend von der Angabe der Firma Schering[1]) bei 70—71°. Sie sind unlöslich in Wasser, werden aber von abs. Alkohol leicht aufgenommen. Zur Analyse wurde zweimal aus Petroläther umkrystallisert.

I. 0,2746 g gaben 13,7 ccm Stickgas bei 19° und 760,5 mm Druck.
II. 0,2069 g „ 0,5533 CO_2 und 0,1568 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_2N$	Gef. I	Gef. II
C	72,87	—	72,93
H	8,38	—	8,41
N	5,67	5,73	—

Das *Platinat* fällt beim Zugeben von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung in schönen Krystallen aus, die sich bei 237° zersetzen.

0,0920 g gaben 0,0203 Pt.

	Ber. für $(C_{15}H_{21}O_2N.HCl)_2PtCl_4$	Gef.
Pt	21,44	22,06

Das *Nitrat* wurde durch Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure erhalten. Es findet dabei Erwärmung statt und beim Abkühlen krystallisieren Stäbchen heraus. Das Nitrat ist ziemlich schwer löslich in Wasser, läßt sich aus Alkohol-Äther umkrystallisieren und schmilzt bei 160° unscharf.

Das *Pikrat* wurde beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure erhalten. Es bildet schöne, gelbglänzende, rhombische Krystallblättchen, die in abs. Alkohol und in Wasser schwer löslich sind und bei 265° schmelzen.

Benzoyl-β-vinyldiacetonalkaminchlorhydrat,
$C_5H_7(CH_3)_3(OC_7H_5O)N.HCl$.

Die Darstellung erfolgt wie oben beim Isomeren angegeben. Das β-Chlorhydrat läßt sich aus Wasser, abs.

[1]) Schmelzp. etwa 78°.

Digitized by Google

Alkohol und Alkohol-Äther umkrystallisieren und erscheint dabei in rhombischen Blättchen, die bei 259° schmelzen. Zur Analyse wurde es ein paarmal bis zu konstantem Schmelzpunkt aus möglichst wenig abs. Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

I. 0,2765 g gaben 12 ccm Stickgas bei 22° und 758 mm Druck.
II. 0.2348 g „ 0,1196 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_2N.HCl$	Gef. I	Gef. II
N	4,94	4,90	—
Cl	12,52	—	12,52

Benzoyl-β-vinyldiacetonalkamin, $C_5H_7(CH_3)_3(OC_7H_5O)N$.

Die Base erscheint beim Versetzen der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Soda als ein Öl. Es wird ausgeäthert, mit festem Kali getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Die Base geht unter 18,5 mm Druck bei 188° über und sieht in dicker Schicht rot aus. Sie wird von abs. Alkohol leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt D. $\frac{22^0}{22^0} = 1{,}0467$.

I. 0,1342 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 19° und 754,5 mm Druck.
II. 0,1805 g „ 0,4820 CO_2 und 0,1346 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_2N$	Gef. I	Gef. II
N	5,67	5,78	—
C	72,87	—	72,73
H	8,38	—	8,29

Das *Platinat* scheidet sich in Stäbchen ab und schmilzt bei 237° unter Zersetzung. Es wurde ohne Umkrystallisieren im Vakuum getrocknet und analysiert.

0,1017 g gaben 0,0220 Pt.

	Ber. für $(C_{15}H_{21}O_2N.HCl)_2PtCl_4$	Gef.
Pt	21,44	21,53

Das *Nitrat*, auf dieselbe Weise wie bei seinem Isomeren gewonnen, krystallisiert aus heißem Wasser in charakteristischen, säulenförmigen Krystallen mit ab-

Digitized by Google

geschrägten Kanten. Es ist im Gegensatz zu dem salpetersauren Salz der α-Base unlöslich in abs. Alkohol und schmilzt bei 214° unter Zersetzung.

Das *Pikrat* wurde durch Zugeben einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure zu einer solchen der Base in mikroskopischen Krystallen erhalten, die bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind in abs. Alkohol und Wasser sehr schwer löslich, konnten aber aus verdünntem Alkohol gut umkrystallisiert werden und erschienen dabei in hexagonalen Tafeln

Methylierung der beiden Vinyldiacetonalkamine mit Formaldehyd.[1])

10 g α-Vinyldiacetonalkamin werden mit 12 g einer 40prozentigen Formaldehydlösung — es kommen dabei etwas mehr als 2 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. der Base — 7 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Indem hierbei Kohlendioxyd entweicht, entsteht die von Harries[2]) beschriebene, bei 218—220° siedende N-Methylbase. Dieselbe wird aus der wäßrigen Lösung durch fraktionierte Destillation als ein farbloses Öl erhalten. Ihr salzsaures Salz wurde nach der Angabe von Harries durch Einleiten von trocknem HCl-Gas in die ätherische Lösung gewonnen.

Das β,N-Methylalkamin wurde auch auf die eben beschriebene Weise dargestellt und in das Chlorhydrat übergeführt.

Harries war zu den Methylderivaten zuerst durch Einwirkung von Jodmethyl auf die methylalkoholische Lösung der Basen gelangt, hatte dabei aber so geringe Ausbeuten erhalten, daß er in der Folge die eben beschriebene Methode ausarbeitete; diese ist bisher aber in der Literatur noch nicht erwähnt.

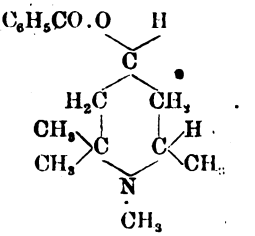
---

[1]) Eschweiler hat zuerst ein Patent über die Methylierung von Piperidinbasen mit Formaldehyd genommen.

[2]) s. a. O.

Digitized by Google

N-Methyl-benzoyl-α-vinyldiacetonalkamin.



Das salzsaure N-Methylvinyldiacetonalkamin wird wie oben mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid im Ölbade eine Stunde lang auf 120° erhitzt, wobei lebhaft Chlorwasserstoffsäure entweicht. Das flüssige Reaktionsprodukt kocht man mit Wasser auf und filtriert nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen Benzoesäure ab. Aus dem Filtrat scheidet Soda die Base als hellgelbes Öl ab. Sie wird ausgeäthert, mit festem Kali getrocknet und nach Abdampfen des Äthers im Vakuum fraktioniert. Sie siedet unter 16 mm Druck bei 194—195°. In Alkohol (abs.) löst sie sich leicht, wird aber durch Wasser aus demselben wieder abgeschieden.

I. 0,2757 g gaben 12,95 ccm Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.
II. 0,1798 g „ 0,4847 CO_2 und 0,1391 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{23}O_2N$	Gef. I	Gef. II
N	5,36	5,38	—
C	73,56	—	73,57
H	8,81	—	8,6

Chlorhydrat. Läßt man die salzsaure Lösung der Base im Vakuum eindunsten, so erhält man ein Öl, das bei längerem Stehen fest wird und dann bei 192° schmilzt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

0,1072 g gaben, im Vakuum getrocknet, 0,0550 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{23}O_2N.HCl$	Gef.
Cl	11,93	12,23

Das *Platinat* fällt aus der konz. Lösung des salzsauren Salzes beim Zugeben von Platinchlorid in mikroskopischen Krystallen aus, die bei 208° unter Zersetzung schmelzen.

Digitized by Google

0,1873 g gaben, im Vakuum getrocknet, 0,0385 Pt.

Ber. für $(C_{16}H_{23}O_2N.HCl)_2PtCl_4$	Gef.
Pt 20,79	20,55

Das *Nitrat* bleibt beim Eindunsten der salpetersauren Lösung im Vakuum als Öl zurück, das nicht erstarrte.

Das *Pikrat* fällt aus ätherischer Lösung in schönen Krystallen aus, die bei 180—181° schmelzen. Obgleich in Alkohol (abs.) und Wasser sehr schwer löslich, läßt es sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren.

N-Methyl-benzoyl-β-vinyldiacetonalkamin,

$C_5H_6(CH_3)_3(OC_7H_5O)N(CH_3)$.

Für die Darstellung gilt das oben beim Isomeren Gesagte. Die Base ist ein hellgelbes Öl, das unter 15 mm Druck bei 195° siedet. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in abs. Alkohol.

I. 0,2239 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 24° und 768,5 mm Druck.
II. 0,2228 g „ 0,6003 CO_2 und 0,1722 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{23}O_2N$	Gef. I	Gef. II
N	5,36	5,37	—
C	72,56	—	73,49
H	8,31	—	8,76

Die Ausbeute bei der Darstellung der Benzoylderivate war in allen vier Fällen in bezug auf das Rohprodukt so gut wie quantitativ.

Das *Chlorhydrat* wurde beim Eindunsten der salzsauren Lösung im Vakuum als ein Öl erhalten, das sich in abs. Alkohol und in Wasser leicht löst. Beim längeren Stehen im Vakuum über konz. Schwefelsäure erstarrte es und zeigte dann, auf dem Tonteller getrocknet, einen unscharfen Schmelzpunkt bei 58°.

Das *Platinat* erhält man beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid in schönen Rhomboedern, die bei 218° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $(C_{16}H_{23}O_2N.HCl)_2PtCl_4$	Gef.
Pt 20,79	20,76

Das *Nitrat* erhält man, wenn man zu der konz. wäß-

Digitized by Google

rigen Lösung der Base verdünnte Salpetersäure gibt, in kleinen Prismen. Es ist in abs. Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 163° unter Zersetzung.

Das *Pikrat* fällt aus der ätherischen Lösung bei dem oben erwähnten Verfahren in gelben Krystallen aus, die bei 213° schmelzen. Es ist in abs. Alkohol und in Wasser sehr schwer löslich, kann aber aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden und erscheint dann in großen, dicken Rhomboedern.

Über vergleichende Versuche zwischen den cyclischen Acetonbasen und dem Tropinon in bezug auf die Reaktionsfähigkeit der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppen.

A. Über das Verhalten der cyclischen Acetonbasen gegen salpetrige Säure;

von *Erich Groschuff*.[1])

Vinyldiacetonnitrosamin.

Man fügt zur wäßrigen Lösung des Amins verdünnte Schwefelsäure in geringem Überschuß (etwa 1,4 g 25 prozentiger H_2SO_4 auf 1 g Amin) und gibt zur noch heißen Lösung eine ebenfalls heiße Lösung von Natriumnitrit (etwa 0,6—0,7 g) in Wasser allmählich und im Überschuß hinzu. Nach wenigen Minuten ist die Reaktion beendet. Man erhält ein hellgelbes, krystallinisches Präparat, welches von den meisten organischen Lösungsmitteln gut, von Wasser schwer aufgenommen wird. Es läßt sich am besten aus Petroläther (auf 1 g 95—100 ccm), weniger gut aus wäßrigem Alkohol umkrystallisieren. Schmelzp. 61°.

I. 0,2320 g gaben, 1 mal umkrystallisiert, 0,4745 CO_2 und 0,1666 H_2O.

II. 0,2616 g gaben 37,9 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.

III. 0,3031 g gaben, 2 mal umkrystallisiert, 0,6212 CO_2 und 0,2231 H_2O.

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1901.

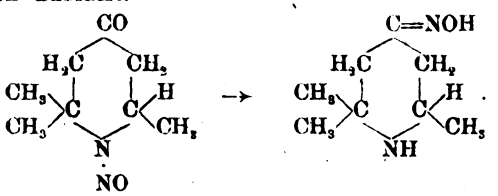
Digitized by Google

	Ber. für $C_8H_{14}O_2N_2$	Gef. I	II	III
C	56,41	56,41	55,91	—
H	8,29	8,04	8,24	—
N	16,59	—	—	16,61

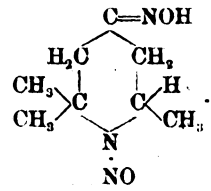
Beim Kochen mit Kalilauge zersetzt es sich unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung eines Öles, vermutlich eines Homologons des Phorons $(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH{=}CHCH_3$. Nach dem Zusammenschmelzen mit Phenol wird sehr deutlich die Liebermannsche Nitrosoreaktion erhalten.

Bei Darstellung größerer Mengen filtriert man das ausgeschiedene Nitrosamin nicht sogleich, sondern nimmt in Äther auf, wäscht mit Wasser, dem etwas Soda zugefügt wurde, und verdunstet den Äther im Vakuum nur bis auf einige Kubikzentimeter, filtriert und wäscht ev. noch mit etwas Äther nach. Ausbeute aus 10 g Rohamin 10 g Rohprodukt.

Reduktionsversuche mit Zinkstaub und Essigsäure sowie mit Zinnchlorid und Salzsäure ergaben, daß sich hierbei die Nitrosogruppe unter Bildung von Hydroxylamin abtrennt. Dieses setzt sich dann in der sauren Lösung mit dem Carbonyl zu Vinyldiacetonaminoxim um, welches beim Versetzen der Lösung mit Alkali krystallinisch ausfällt.



Vinyldiacetonnitrosaminoxim,



Eine methylalkoholische Lösung der berechneten Menge freien Hydroxylamins wird zur methylalkoholischen

Digitized by Google

Lösung des Nitrosamins gegeben und einige Zeit stehen gelassen, sodann der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleibt ein krystallinisches, nach dem Abdrücken auf Ton fast weißes Produkt. (Aus 5 g nach dem Trocknen auf Ton 4,5 g Oxim Ausbeute.) Es ist löslich in heißem Wasser, abs. Alkohol, Eisessig, konz. HCl, in konz. Natronlauge unter Zersetzung, nicht in Äther, Chloroform, Essigäther, Aceton, Petroläther, Ligroin, Benzol. Zur Analyse wurde es zweimal aus Wasser umkrystallisiert (1 g in 35 ccm löslich), Schmelzp. 195°.

I. 0,2214 g gaben 0,4190 CO_2 und 0,1619 H_2O.
II. 0,2085 g „ 42,1 ccm Stickgas bei 23° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{15}O_2N_3$	Gef. I	II
C	51,83	51,62	—
H	8,16	8,16	—
N	22,74	—	22,86

Es gibt stark die Liebermannsche Nitrosoreaktion und reduziert nach dem Aufkochen mit Salzsäure Fehlingsche Lösung.

Einwirkung von Amylnitrit auf Vinyldiacetonamin.
(Vinyldiacetonaminnitrat.)

Schon in der Kälte fällt beim Versetzen von Vinyldiacetonamin mit Amylnitrit ein anfangs öliger, bräunlicher Niederschlag aus, der allmählich krystallinisch und weiß wird. Bei Anwendung eines starken Überschusses von Amylnitrit wird die Fällung vollständig. Am besten verfährt man, wenn man zu 200 ccm Amylnitrit unter Umrühren allmählich 5 g Vinyldiacetonamin gibt und einige Zeit stehen läßt. Mit Amylnitrit ausgewaschen, wird der Niederschlag völlig weiß. Er löst sich in Wasser, abs. Alkohol, abs. Äther, Aceton, Amylalkohol, Chloroform, Eisessig, konz. HCl, nicht in Benzol, Petroläther, Essigäther, zersetzt sich beim Kochen mit konz. Natronlauge. Für die Analyse wurde umkrystallisiert, indem in Aceton (1 g in 60 ccm) gelöst und mit dem

Digitized by Google

halben Volumen Petroläther versetzt wurde. Man erhält so feine weiße Nadeln vom Schmelzp. 160—161°.

I. 0,1853 g gaben 0,3194 CO_2 und 0,1352 H_2O.
II. 0,1475 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 12,5° und 758 mm Druck.

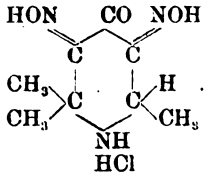
	Ber. für $C_9H_{16}O_4N_2$	Gef. I	Gef. II
C	46,99	47,02	—
H	7,89	8,16	—
N	13,74	—	13,79

Das aus diesem Nitrat dargestellte *Oxim* erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten Oxim des Vinyldiacetonamins (Schmelzp. 151°).

Zur weiteren Identifizierung wurde versucht, das Nitrat direkt mit Salpetersäure darzustellen. Da das Nitrat in Wasser leicht löslich ist, mußte durch Eindampfen konzentriert werden, wobei es sich vollkommen zersetzte. Daher wurde folgende Methode gewählt: Zu einer Lösung von konz. HNO_3 in Aceton wurde das Amin gegeben, und das Nitrat mit Essigäther ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag zeigte ebenfalls den Schmelzp. 160°.

Einwirkung von Amylnitrit auf Vinyldiacetonamin in Eisessig-Salzsäure nach Willstätter.[1])

Diisonitrosovinyldiacetonamin-monochlorhydrat,



Zu 250 ccm Eisessig, gesättigt bei 0° mit Salzsäuregas, werden 5 g Amin unter Kühlung in Eis gegeben. Nachdem sich alles gelöst, fügt man ohne weitere Kühlung 8,3 g Amylnitrit (2 Mol.) hinzu. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich gelbe Krystalle aus. (Ausbeute 5 g.) Sie sind löslich in Wasser, Mineralsäuren, 50prozentiger Essigsäure, etwas weniger in abs. Alkohol, nicht in Eis-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2699 (1897).

Digitized by Google

essig, Äther, Essigäther, Petroläther, Ligroin, Aceton, Benzol, Chloroform, geschmolzenem Phenol; in Alkalien, auch in Ammoniak und konz. Kaliumcarbonatlösung, sind sie mit dunkelgelber bis roter Farbe löslich; konz. HNO_3 gibt mit der wäßrigen Lösung eine schnell verschwindende violette Färbung, Eisenchlorid dunkelgelbe, Eisen- und Kupfervitriol lebhaft grüne Färbungen. Es liefert nicht die Liebermannsche Nitrosoreaktion (statt dessen eine gelbe Färbung), aber es reduziert nach längerem (etwa 6 Stunden) Kochen mit Salzsäure Fehlingsche Lösung in geringer Menge.

Die weitere Untersuchung ergab, daß in der Eisessiglösung noch andere kompliziertere, schmutziggelbe bis schwarzbraune, meist harzige Produkte enthalten sind, die sich durch abs. Äther ausfällen lassen und in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht, dagegen in Wasser und Eisessig löslich sind. Daher wurde der Körper fein zerrieben und einige Tage unter Eisessig aufbewahrt, nochmals mit Eisessig gut ausgewaschen und aus Alkohol mit der zehnfachen Menge Äther umgefällt.

Die Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt; sie verkohlt etwa zwischen 210—220° und schmilzt zwischen 220—230°.

I. 0,2215 g gaben 0,3300 CO_2 und 0,1280 H_2O.
II. 0,2080 g „ 32,2 ccm Stickgas bei 21° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}O_3N_3 + HCl$	Gef. I	Gef. II
C	40,74	40,64	—
H	5,99	6,65	—
N	17,87	—	17,60
Cl	15,04	—	—

Diisonitrosovinyldiacetonnitrosamin.

1 g Diisonitrosovinyldiacetonamin wurde in Wasser gelöst und eine heiße wäßrige Lösung von 0,31 g $NaNO_2$ dazugegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus. (Ausbeute etwa 1 g.)

Digitized by Google

Das Nitrosamin ist unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, löslich in Essigäther, Eisessig, Aceton, abs. Alkohol, etwas schwerer und langsamer in Wasser; es ist ferner löslich in Mineralsäuren und mit roter Farbe in Alkalien und Ammoniak. Die wäßrige Lösung wird durch einen Tropfen Ferrichlorid braun und durch Eisenvitriol lebhaft grün gefärbt. Es liefert stark die Liebermannsche Nitrosoreaktion und reduziert, mit Salzsäure einmal aufgekocht, Fehlingsche Lösung nicht. Zur Reinigung für die Analyse wurde in Essigäther gelöst (1 g in 16—17 ccm) und mit Petroläther ausgefällt.

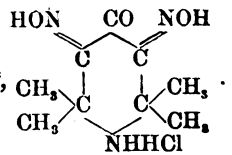
I. 0,2267 g gaben 0,3332 CO_2 und 0,1187 H_2O.
II. 0,1899 g „ 38,4 ccm Stickgas bei 24° und 762 mm Druck.
III. 0,1872 g „ 38,3 ccm Stickgas bei 22° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_4N_4$	Gef. I	II	III
C	42,06	40,00	—	—
H	5,30	5,86	—	—
N	24,60	—	22,92	23,31

Bessere Resultate konnten nicht erzielt werden.

Einwirkung von Amylnitrit und Eisessig-Salzsäure auf Triacetonamin.

Diisonitrosotriacetonamin-monochlorhydrat,



Amylnitrit gibt mit Triacetonamin allein ebenfalls ein Produkt, das als Nitrat anzusehen ist und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

In Eisessig-Salzsäure wurde mit technichem Triacetonamin kein Fällungsprodukt erhalten. Wendet man dagegen ein gereinigtes und entwässertes Präparat an, so wird ebenfalls ein Diisonitrosoprodukt gewonnen.

5 g Triacetonamin wurde mit 250 ccm, bei 0° mit HCl-Gas gesättigtem Eisessig übergossen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis sich alles gelöst hatte.

Digitized by Google

Sodann wurde ohne weitere Kühlung die berechnete Menge Amylnitrit hinzugegeben. Die Ausscheidung begann erst nach mehreren Stunden und ging sehr langsam vorwärts. Nach etwa 24 Stunden erhält man 4 g Ausbeute. Die Substanz wird so in sehr feinen und langen, fast weiß scheinenden, gelb schimmernden, unregelmäßigen Nadeln erhalten, die sich sehr leicht, namentlich beim Abfiltrieren verfilzen.

Zur Analyse wurde zweimal umkrystallisiert, indem in abs. Alkohol (1 g in 5 ccm) gelöst und, wie beim Isonitrosovinyldiacetonamin beschrieben, mit abs. Äther ausgefällt wurde. Auch diese Verbindung ließ sich auf diesem Wege nicht vollkommen rein erhalten:

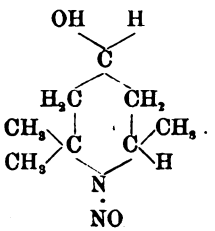
0,1963 g gaben 28,7 ccm Stickgas bei 25° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{16}O_3N_3Cl$	Gef.
N	16,87	16,16

Wegen Mangel an Material wurde auf die weitere Untersuchung verzichtet.

Das zugehörige Nitrosamin ließ sich nicht isolieren, auch nicht bei Verwendung neutraler, kalter Lösungen.

α-Vinyldiacetonalkanitrosamin,



Eine wäßrige, deutlich schwefelsaure Lösung des α-Vinyldiacetonalkamins wurde mit mehr als der berechneten Menge $NaNO_2$ auf dem Wasserbade etwa $^1/_2$ Stunde erwärmt. Es scheidet sich ein gelbliches Öl ab, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Man filtriert und wäscht mit Wasser nach. Aus dem Filtrat kann noch mehr Nitrosamin, aber unreiner, gewonnen werden. Es löst sich in Benzol (1 g in $^1/_2$ ccm), abs. Alkohol, Äther, Aceton, etwas weniger in Wasser, nicht

Digitized by Google

in Petroläther und läßt sich umkrystallisieren, indem man pro g in 3—4 ccm Benzol löst und mit Petroläther ausfällt. Schmelzp. 92°.

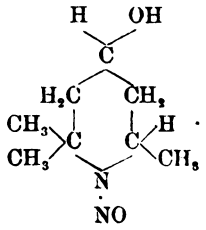
I. 0,2094 g gaben, 4 mal umkrystallisiert, 0,4226 CO_2 und 0,1754 H_2O.

II. 0,2040 g gaben 29,4 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{16}O_2N_2$	Gef. I	Gef. II
C	55,75	55,16	—
H	9,37	9,39	—
N	16,30	—	16,48

Nach dem Zusammenschmelzen mit Phenol gibt das Nitrosamin sehr deutlich die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Nach der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert es Fehlingsche Lösung.

β-Vinyldiacetonalkanitrosamin,



Eine wäßrige, deutlich schwefelsaure Lösung des β-Vinyldiacetonalkamins wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge $NaNO_2$ auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa einer Viertelstunde ist die Reaktion beendet. Man nimmt am besten sogleich alles in Äther auf. Nach dem Verdunsten desselben krystallisiert das Nitrosamin beim Reiben mit einem Glasstab unter Kühlung nach einiger Zeit. Löslich ist es in Benzol (1 g schon in weniger als $^1/_2$ ccm), abs. Alkohol, Äther, Aceton, schwer in Wasser, nicht in Petroläther. Es läßt sich reinigen, indem man 1 g in etwa 4 ccm Benzol löst und mit mindestens der gleichen Menge Petroläther ausfällt und in Eiswasser stehen läßt; es krystallisiert schwer, da es geringe Mengen Benzol festhält, man erleichtert die Krystallisation dadurch, daß man die überstehende Flüssig-

Digitized by Google

keit abgießt und nochmals Petroläther zugibt und unter Reiben in Eis kühlt. Man erhält so schöne, zu Büscheln vereinigte, feine gelbe Nädelchen. Schmelzp. 60°.

I. 0,2037 g gaben, 3mal umkrystallisiert, 0,4219 CO_2 und 0,1690 H_2O.

II. 0,2130 g gaben 29,8 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{16}O_2N_2$	Gef. I	Gef. II
C	55,75	56,50	—
H	9,37	9,29	—
N	16,30	—	16,15

Dieser Körper gibt ebenfalls deutlich die Liebermannsche Nitrosoreaktion und reduziert nach der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Fehlingsche Lösung.

Da die Ähnlichkeit der Schmelzpunkte des β-Vinyldiacetonalkanitrosamins und des Vinyldiacetonnitrosamins befürchten ließ, es möchte sich das β-Nitrosoalkamin zugleich oxydiert haben, so wurde versucht, ob sich durch Kochen mit Salzsäure Alkamin regenerieren lasse. Dies ist aber nicht der Fall, denn, als das Nitrosamin in konz. HCl gelöst und mehrere Stunden gekocht wurde, schied sich nach dem Alkalisieren eine feste Substanz aus, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 161 bis 162° zeigte, sich also als β-Vinyldiacetonalkamin auswies.

B. Über die Kondensation des Vinyldiacetonamins mit Benzaldehyd;

von *Herbert Thoerl.*

Das Vinyldiacetonamin verbindet sich mit Benzaldehyd unter der Einwirkung verdünnter oder konz. Natronlauge auch nach längerem Schütteln nicht. Dagegen tritt es mit ihm bei der Behandlung mit Salzsäuregas in Reaktion.

Ein Gemisch von 2 g Vinyldiacetonamin und 5,8 g Benzaldehyd wird mit Salzsäuregas gesättigt und mehrere

Digitized by Google

Tage stehen gelassen. Aus dem dicken Sirup scheiden sich Krystalle aus, die abgepreßt, mit Essigester gewaschen, aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, bei 187° schmelzen.

Nach der Analyse liegt das *chlorwasserstoffsaure Salz* des *Hydrochlormonobenzalvinyldiacetonamins* vor.

I. 0,1286 g gaben 5,7 ccm Stickgas bei 19,5° und 753 mm Druck.
II. 0,1216 g „ 0,2693 CO_2 und 0,0878 H_2O.
III. 0,0807 g „ 0,0760 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{19}NO, 2HCl$	Gef. I	II	III
C	59,58	60,40	—	—
H	7,01	8,08	—	—
N	4,64	—	5,13	—
Cl	23,38	—	—	23,30

Nitrat des Hydrochlormonobenzalvinyldiacetonamins.

Wird das chlorwassersoffsaure Salz der Hydrochlorbase in Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure versetzt, so scheidet sich ein schwerlösliches Salz aus, das aus Alkohol-Äther umkrystallisiert bei 161° schmilzt.

I. 0,1233 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 17° und 757 mm Druck.
II. 0,1312 g „ 0,2634 CO_2 und 0,0802 H_2O.
III. 0,1588 g „ 0,0599 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_4N_2Cl$	Gef. I	II	III
C	54,77	—	54,76	—
H	6,44	—	6,84	—
N	8,53	8,45	—	—
Cl	10,79	—	—	10,89

Aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids wird die *chlorfreie Benzalbase* durch starke wäßrige Kaliumcarbonatlösung als Öl abgeschieden. Mit Äther getrennt, siedet dieselbe unter 1,3 mm Druck bei 140—142° als farbloses, dickes Öl über, das als Pikrat analysiert wurde.

Das *Pikrat* wird erhalten durch Vermischen einer ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure. Es scheidet sich sehr langsam aus. Zur Reinigung wurde es nur mit sehr wenig Alkohol ver-

Digitized by Google

rieben und mit viel Äther gewaschen. In diesem Zustand schmilzt es bei 192°, nachdem schon gegen 150° Zersetzung beginnt.

I. 0,1373 g gaben 14,7 ccm Stickgas bei 22° und 749 mm Druck.
II. 0,1268 g „ 0,2566 CO_2 und 0,0540 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{22}N_4O_8$	Gef. I	Gef. II
C	55,00	—	55,19
H	4,84	—	4,77
N	12,33	12,22	—

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

I. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen;

von *Th. Zincke.*

[Dritte Mitteilung.]

(Eingegangen am 23. Mai 1918.)

Über Salpetersäurederivate gechlorter o-Kresole;

von *Th. Zincke* und *O. Preiß.*

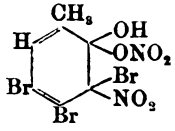
Nach den Beobachtungen von Zincke und Janney[1]) verhalten sich die *Salpetersäurechinitrole*, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *3,5,6-* und *3,4,5-Tribrom-o-kresol* entstehen, verschieden. Ihre Zusammensetzung ist die gleiche; sie entsprechen der Formel: $C_7H_5Br_3O_6N_2$, sind also rein empirisch Additionsprodukte von N_2O_5 an die *Tribrom-o-kresole.* In ihrem Verhalten weichen beide Verbindungen aber doch so weit voneinander ab, daß ihre Konstitution kaum die gleiche sein

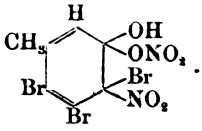
[1]) Diese Annalen 398, 343 (1913).

Digitized by Google

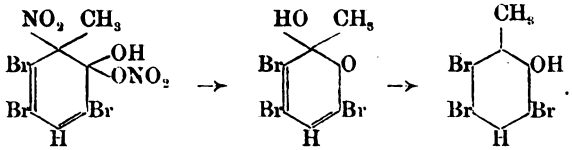
kann; die Addition von N_2O_5 dürfte an verschiedenen Stellen stattgefunden haben. Die von Zincke und Janney aufgestellten Formeln tragen dem Rechnung; das Produkt aus *3,5,6-Tribrom-o-kresol* wird durch Formel a ausgedrückt, die isomere *3,4,5-Tribromverbindung* durch Formel b.

a)

b) 

c) 

Das *3,5,6-Tribromderivat* (a) gleicht in seinem Verhalten dem *Salpetersäureprodukt aus Tetrabrom-o-kresol*[1]), es hat sich wie dieses in sein Ausgangsmaterial zurückführen lassen. Durch direkte Reduktion kann die Rückverwandlung aber nicht erreicht werden, man muß das *Salpetersäureprodukt* zunächst durch Kochen in Benzol- oder Eisessiglösung, wobei nitrose Gase entweichen, in ein Zwischenprodukt — in ein *Chinol* — überführen[2]) und dann erst reduzieren. Die folgenden Formeln bringen diese Beziehungen zum Ausdruck.



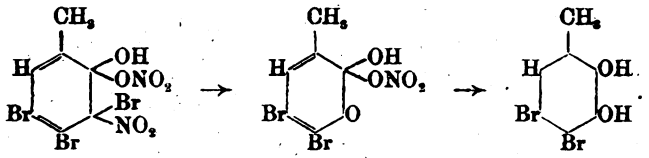
Das *Salpetersäurederivat* des *3,4,5-Tribrom-o-kresols* (b) hat sich dagegen nicht in das Ausgangsmaterial umwandeln lassen; wird es mit hochsiedenden Lösungsmitteln — Eisessig oder Tetrachloräthan — gekocht, so entweicht neben nitrosen Gasen auch Brom und man erhält ein Produkt — ein *Salpetersäurechinon* —, welches bei der Reduktion ein *Dibrom-o-dioxytoluol* gibt.

---

[1]) Zincke u. Klostermann, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 679 (1907).

[2]) Das Chinol hat nicht isoliert werden können, das Zersetzungsprodukt war schmierig [vgl. diese Annalen **398**, 353 (1913)].

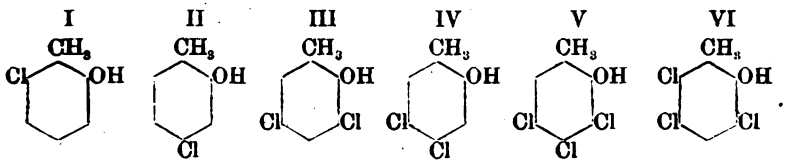
Digitized by Google



Im ersten Fall erhält man also bei diesen Umwandlungen das *o-Kresolderivat* unverändert zurück, im zweiten wird dagegen ein Bromatom gegen die OH-Gruppe ausgetauscht.

Für das *Salpetersäureprodukt* aus *3,4,5-Tribrom-o-kresol* muß aber noch eine andere Formel in Betracht gezogen werden; es ist nicht unmöglich, daß bei der Einwirkung der Salpetersäure ein Austausch von Methyl gegen Wasserstoff stattfindet, was zu einer Verbindung führen würde, wie sie Formel c ausdrückt.[1]) In der Bromreihe läßt sich diese Frage vorläufig nicht entscheiden, wir haben deshalb das *3,4,5-Trichlor-o-kresol* in den Kreis der Untersuchung gezogen, wobei sich herausgestellt hat, daß kein derartiger Austausch stattfindet (vgl. hierüber weiter unten). Die Formel c kann also außer Betracht bleiben.

Die Versuche in der *Chlorreihe* des *o-Kresols* sind dann weiter ausgedehnt worden; außer dem schon früher untersuchten *Tetrachlor-o-kresol*[2]) haben wir noch sechs andere Chlorderivate unter gleichen Bedingungen auf ihr Verhalten gegen konz. Salpetersäure untersucht: *zwei Mono-*, *zwei Di-* und *zwei Trichlor-o-kresole*[3]):



Die Reihe könnte vollständiger sein, namentlich das

[1]) Vgl. diese Annalen 398, 347 (1913).

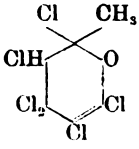
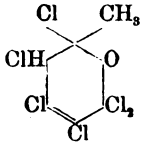
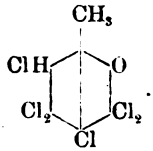
[2]) Zincke und Pfaffendorf, diese Annalen 394, 1 (1912).

[3]) Das *3,5,6-Trichlor-o-kresol* ist von Herrn Thomas J. Nolan untersucht worden; aus den mir zur Verfügung stehenden Notizen teile ich das Wichtigste mit.

Digitized by Google

3-Chlor- und das *5-Chlor-o-kresol* verdienen eine Untersuchung.

Was zunächst das *3,4,5-Trichlor-o-kresol* angeht, so sind wir für seine Darstellung vom *4-Chlor-o-toluidin* ausgegangen. Dieses wird in Eisessiglösung bei Gegenwart von konz. Salzsäure chloriert und das entstandene *Hexachlorketotetrahydrotoluol*, dem Formel VII oder VIII zukommen wird, in alkoholischer Lösung ohne Zusatz von Salzsäure mit metallischem Zinn reduziert.

VII  bezw.  VIII 

Unter diesen Bedingungen verläuft die Reduktion glatt, setzt man aber Salzsäure zu, so entsteht als Nebenprodukt in kleiner Menge *Tetrachlor-o-kresol*, und wendet man Zinnchlorür als Reduktionsmittel an, so bildet sich das *Tetrachlorderivat* sogar in erheblicher Quantität.

Das sind eigenartige Erscheinungen; die Einwirkung des Zinns läßt sich allerdings erklären, es wird der Hexachlorverbindung zunächst 2 At. Chlor entziehen und die Reduktion dann durch das entstandene Zinnchlorür zu Ende geführt werden. Nicht verständlich erscheint dagegen die Einwirkung des Zinnchlorürs, da sich das *Tetrachlor-o-kresol* aus dem *Hexachlorketon* nur unter Abspaltung von Salzsäure bilden kann. Übrigens reagiert das aus dem *6-Chlor-o-toluidin* dargestellte isomere *Hexachlorketon*[1]) genau in gleicher Weise.

Gegen Salpetersäure verhält sich das *3,4,5,-Trichlor-o-kresol* wie das entsprechende Bromderivat. Die entstehende Verbindung entspricht der Formel: $C_7H_5Cl_3O_6N_2$; beim Schmelzen, leichter noch beim Kochen mit Tetrachloräthan, spaltet sie Stickoxyd und Chlor ab und geht in eine gut charakterisierte chinoide Verbindung:

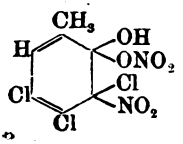
[1]) Diese Annalen **394**, 10 (1912).

Digitized by Google

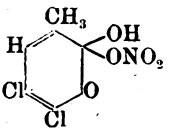
$C_7H_5Cl_2O_5N$ über, welche bei der Reduktion ein *Dichlorhomobrenzcatechin*, $C_7H_6Cl_2O_2$, liefert, das durch Oxydation in ein *Dichlor-o-toluchinon*, $C_7H_4Cl_2O_2$, übergeführt werden kann.

Die folgenden Formeln drücken diese Übergänge aus; sie entsprechen den in der Bromreihe angegebenen.

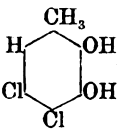
IX



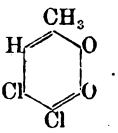
X



XI



XII



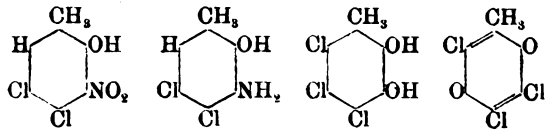
Ein Austausch von Methyl gegen Wasserstoff tritt bei diesen Reaktionen nicht ein. Wir haben unser *Dichlordioxytoluol* (XI) durch Chlorieren in das *Diketochlorid*, $C_6Cl_5(CH_3)O_2$, übergeführt, dieses reduziert und das so dargestellte *Trichlordioxytoluol* genau mit den beiden in Frage kommenden *Trichlor-o-dioxytoluolen* verglichen. Es hat sich dabei ergeben, daß unser *Trichlorderivat* identisch ist mit dem *4,5,6-Trichlor-2,3-dioxytoluol*, welches sich leicht aus *2,3-Diaminotoluol* mit Hilfe des *Diketochlorids* erhalten läßt und weiter, daß es bestimmt verschieden ist von dem *2,5,6-Trichlor-3,4-dioxytoluol*, das in gleicher Weise aus dem *3,4-Diaminotoluol* dargestellt werden kann. (Das Nähere siehe im experimentellen Teil.)

Gegen Zinnchlorür verhält sich das *3,4,5-Trichlorsalpetersäurechinitrol* (IX) je nach den Bedingungen verschieden, doch stehen die beobachteten Umwandlungen in gutem Einklang mit der angenommenen Formel. In methylalkoholischer Lösung geht bei niedriger Temperatur das *Salpetersäurechinitrol* durch Zinnchlorür in ein *Dichlornitro-o-kresol* über, dem Formel XIII zukommt. Bei weiterer Einwirkung entsteht die entsprechende Aminoverbindung (XIV), welche auch direkt aus dem *Salpetersäurechinitrol* erhalten werden kann, wenn man die Einwirkung von Zinnchlorür bei Gegenwart von konz. Salzsäure vor sich gehen läßt. Durch Überführung der Amino-

Digitized by Google

verbindung in *4,5,6-Trichlor-2,3-dioxytoluol* (XV) wurde die Konstitution der Verbindungen festgestellt.

XIII XIV XV XVI



Geht die Einwirkung von Zinnchlorür aber in kalter verdünnter Salzsäure vor sich, so wird das Ausgangsmaterial, das *3,4,5-Trichlor-o-kresol* (V) zurückgebildet.[1])

Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure findet Umlagerung und gleichzeitig Chlorierung statt, das *3,4,5-Trichlorsalpetersäurechinitrol* IX geht über in das bekannte *Trichlor-p-toluchinon* (XVI). Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem früher gefundenen.

Mit dem *Salpetersäurechinon* (X) haben wir keine weiteren Umwandlungen als die oben angegebenen ausgeführt, also die Reduktion zum *Dioxyderivat* (XI) und die Oxydation dieser Verbindung zum zugehörigen *o-Chinon* (XII).

Nach der oben gegebenen Formel ist das *Salpetersäurechinon* ein Additionsprodukt von *Salpetersäure* an *Dichlor-o-toluchinon*; es ist uns aber nicht gelungen, es durch Einwirkung von Salpetersäure aus diesem darzustellen, ebensowenig hat das *Salpetersäurechinon* direkt in *Dichlor-o-toluchinon* übergeführt werden können.[2])

[1]) Bei dem entsprechenden Bromderivat ist die Rückverwandlung in *3,4,5-Tribrom-o-kresol* bis jetzt nicht gelungen.

[2]) Bei den Versuchen, Salpetersäure an *Halogen-o-chinone* anzulagern, habe ich gute Resultate vorläufig nur mit den entsprechenden *Hydrochinonen*, mit *Tetrachlor-* und *Tetrabrombrenzcatechin*, erhalten, nicht mit den *Chinonen* selbst. Als erstes Produkt bildet sich natürlich das zugehörige *o-Chinon*, aber das entstehende *Stickstoffdioxyd* wird nicht frei, sondern beteiligt sich augenscheinlich an der Reaktion. Aus dem *Tetrachlorbrenzcatechin* erhält man, bei Anwendung von 20 ccm Salpetersäure (1,48) auf 10 g, in guter Ausbeute eine aus Benzol in weißen Nadeln krystallisierende Verbindung, bei 114—115° unter starker Zersetzung schmelzend, in Wasser leicht löslich; ihre Zusammensetzung ist noch unsicher, die Rückverwand-

Digitized by Google

Nicht ganz so eingehend ist das *3,5,6-Trichlor-o-kresol* untersucht worden. Die Versuche sind von Herrn Thomas J. Nolan ausgeführt, haben aber nicht zum völligen Abschluß gebracht werden können. Das *3,5,6-Trichlor-o-kresol* wurde aus dem von Zincke und Pfaffendorf dargestellten Hexachlorketotetrahydrotoluol[1]) durch Reduktion mit metalischem Zinn erhalten. Salpetersäure führt es leicht in ein *Salpetersäurechinitrol* über, das von der isomeren *3,4,5-Trichlorverbindung* dadurch abweicht, daß es sich nicht in ein *Dichlorsalpetersäurechinon* hat umwandeln lassen. Beim Kochen mit Eisessig oder Tetrachloräthan zersetzt sich das *3,5,6-Trichlorsalpetersäurechinitrol* allerdings unter ähnlichen äußeren Erscheinungen wie die isomere *3,4,5-Trichlorverbindung*, niemals aber wurden krystallisierende Produkte erhalten, auch dann nicht, als die Zersetzung durch vorsichtiges Erhitzen für sich vorgenommen wurde. Bei der Reduktion ergaben alle Zersetzungsprodukte das ursprüngliche *3,5,6-Trichlor-o-kresol* zurück, in keinem Falle wurde ein *Dichlordioxytoluol* erhalten.[2]) Das *3,5,6-Trichlorsalpetersäurechinitrol* verhält sich also genau wie das entsprechende *Tribromderivat*;

---

lung in Tetrachlorbrenzcatechin nicht gelungen. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure geht sie unter Gasentwicklung in eine Verbindung $C_{10}Cl_8O_2$ über, identisch mit einem von mir mit Pfaffendorf und K. H. Meyer untersuchten Körper (diese Ann. **394**, 3 und **367**, 1; 1912 und 1909). In gleicher Weise verhält sich das *Tetrabrombrenzcatechin* gegen Salpetersäure; die entstehende Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 127—128°, ist aber wenig beständig und läßt sich nicht aufbewahren. Beide Salpetersäureprodukte lassen sich auch aus den zugehörigen *Halogen-o-chinonen* darstellen, aber viel schwieriger, die Einwirkung der Salpetersäure verläuft sehr langsam und die Ausbeute ist gering; häufig versagt die Reaktion auch ganz. Weitere Versuche haben noch ergeben, daß die fraglichen Verbindungen auch mit Stickstofftetroxyd sehr leicht aus den *Brenzcatechinderivaten* dargestellt werden können, nicht aber aus den Chinonen. Th. Zincke.

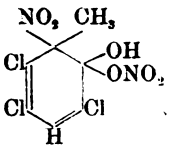
[1]) Diese Annalen **394**, 1 (1912).

[2]) Wir haben diese Versuche mehrfach wiederholt, immer mit dem gleichen Resultate.

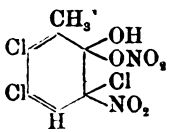
Digitized by Google

man wird es in derselben Weise auffassen und durch Formel XVII ausdrücken können.

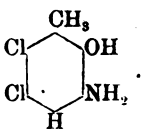
XVII



XVIII



XIX



Mit dieser Auffassung des *3,5,6-Trichlorsalpetersäurechinitrols* steht aber sein Verhalten gegen Zinnchlorür nicht im Einklang; wie die *isomere 3,4,5-Verbindung* (vgl. oben) läßt es sich durch Zinnchlorür in ein *Dichloramido-o-kresol* überführen, dem Formel XIX zukommen muß, da es durch Chlorieren in ein *Ketochlorid*, $C_7H_3Cl_5O_2$, übergeführt werden konnte, identisch mit dem aus *2,3-Diamidotoluol* dargestellten (vgl. den experimentellen Teil).

Auf Grund dieser Umwandlung könnte man dem *3,5,6-Salpetersäurechinitrol* die Formel XVIII geben, es also in derselben Weise auffassen wie die *isomere 3,4,5-Verbindung*. Das verschiedene Verhalten wäre dann aber nur durch die ungleiche Stellung der Chloratome zu erklären. Eine derartige Annahme erscheint uns wenig wahrscheinlich; das Verhalten beider Verbindungen beim Erhitzen in Lösungsmitteln ist so verschieden, daß es kaum anders als durch eine verschiedene Konstitution erklärt werden kann. Wir halten deshalb vorläufig noch an der Formel XVII für das *3,5,6-Trichlorsalpetersäurechinitrol* fest und nehmen bei dem Übergang in das *5,6-Dichlor-3-amido-o-kresol* (XIX) eine Verschiebung der Nitrogruppe an. Einigermaßen unterstützt wird diese Annahme durch das Verhalten des *Salpetersäurechinitrols* aus *3,5-Dichlor-o-kresol*, doch liegen die Verhältnisse hier noch verwickelter.

Nimmt man Formel XVIII für die *3,5,6-Trichlorverbindung* als richtig an, so wird man auch die entsprechende Bromverbindung in gleicher Weise auffassen müssen, ebenso die aus *Tetrabrom-* und aus *Tetrachlor-o-kresol* dargestellten Salpetersäureverbindungen. Alle

Digitized by Google

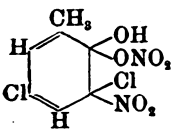
hierher gehörigen Derivate würden dann einheitlich formuliert sein, aber ihrem verschiedenen Verhalten wird unserer Meinung nach so nicht ausreichend Rechnung getragen.

Das *3,5-Dichlor-o-kresol*, welches leicht durch Chlorieren von o-Kresol dargestellt werden kann, verhält sich gegen Salpetersäure genau wie das *3,4,5-Trichlorderivat*. Es reagiert entsprechend der Gleichung:

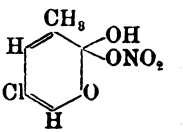
$$C_7H_6OCl_2 + 2HNO_3 = C_7H_6O_6N_2Cl_2 + H_2O$$

und die entstehende Verbindung $C_7H_6O_6N_2Cl_2$ zeigt das gleiche Verhalten wie das oben beschriebene *3,4,5-Trichlorsalpetersäurechinitrol*. Beim Kochen mit Tetrachloräthan spaltet es Stickoxyd und Chlor ab und geht in eine Verbindung $C_7H_6O_5NCl$ über, die nun ihrerseits bei der Reduktion mit Zinnchlorür ein *Dioxychlorderivat*, $C_7H_7O_2Cl$, liefert, das bei der Oxydation mit Salpetersäure in ein dunkelrotes Chinon übergeht und sich dadurch als o-Verbindung zu erkennen gibt. Wir fassen diese Umwandlungsprodukte des *3,5-Dichlor-o-kresols* in derselben Weise auf wie die des *3,4,5-Trichlor-o-kresols* und geben ihnen die folgenden Formeln

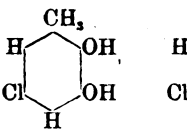
XX



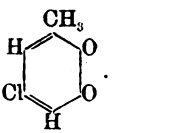
XXI



XXII



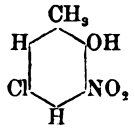
XXIII

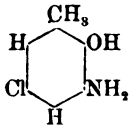


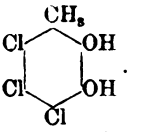
Auch das Verhalten des *Salpetersäurechinitrols* (XX) gegen Zinnchlorür stimmt mit dem der *3,4,5-Trichlorverbindung* überein. In methylalkoholischer Lösung bei niedriger Temperatur mit Zinnchlorür reduziert, bildet sich ein *Chlornitro-o-kresol*, dem Formel XXIV zukommt, durch weitere Reduktion geht es in die entsprechende *Aminoverbindung* (XXV) über, und die gleiche Verbindung entsteht, wenn die Reduktion des *Chinitrols* bei Gegenwart von Salzsäure durchgeführt wird. Beim Chlorieren geht die *Aminoverbindung* in ein *Ketochlorid* über, welches bei der Reduktion das schon erwähnte *4,5,6-Trichlor-*

Digitized by Google

dioxytoluol (XXVI) gibt. Damit ist die Stellung der Amino- bzw. der Nitrogruppe festgelegt.

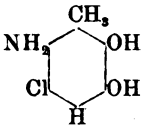
XXIV 

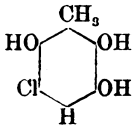
XXV 

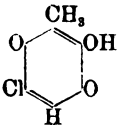
XXVI 

Wie schon erwähnt wurde, läßt sich das *5-Chlor-salpetersäurechinon* (XXI) durch Zinnchlorür in normaler Weise zum *Chlor-o-dioxytoluol* (XXII) reduzieren. Geht die Reduktion aber bei Gegenwart von viel konz. Salzsäure vor sich, so verläuft die Reaktion in anderer Weise; als Hauptprodukt entsteht ein *Aminochlordioxytoluol*: $C_6H(CH_3)Cl(NH_2)(OH)_2$. Durch Chlorieren und Reduzieren des entstandenen Ketochlorids läßt sich diese Aminoverbindung überführen in ein *Chlortrioxytoluol*, $C_6H(CH_3)Cl(OH)_3$, das nun seinerseits bei der Oxydation ein *Chloroxytoluchinon*, $C_6H(CH_3)Cl(OH)O_2$, gibt.

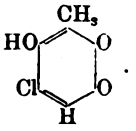
Die Entstehung einer derartigen Aminoverbindung aus dem *Salpetersäurechinon* (XXI) ist sehr merkwürdig und nicht leicht zu erklären; man wird annehmen müssen, daß als Zwischenprodukt sich eine *Nitroverbindung* bildet, welche die Nitrogruppe in 4- oder in 6-Stellung erhält. Die Umwandlung der Aminoverbindung in das *Trioxyderivat* und weiter in das *Oxytoluchinon* gibt über diese Stellung keinen Aufschluß, doch hat sich, ausgehend vom *6-Nitro-o-kresol*, feststellen lassen, daß die *Nitro-* bzw. *Aminogruppe* den Platz 6 einnimmt.[1]) Es kommen demnach für die in Rede stehenden Verbindungen die folgenden Formeln in Betracht.

XXVII 

XXVIII 

XXIX 

oder

XXX 

[1]) Vgl. die folgende Mitteilung: Über Umwandlungsprodukte des 4- und des 6-Nitro-o-kresols, von Th. Zincke u. Grete Schürmann.

Digitized by Google

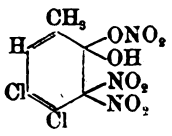
Wir halten das entstehende Oxychinon für ein *p-Derivat* (XXIX) und lassen später die Formel XXX unberücksichtigt.

Es ist uns aber auch gelungen, die Nitroverbindung welche bei der Bildung des Aminoderivats als Zwischenprodukt auftreten muß, zu isolieren. Man erhält dann drei Verbindungen nebeneinander: die *Nitro-* und die *Aminoverbindung* und das normale Reduktionsprodukt, das *Chlordioxytoluol* (XXII) (vgl. des Weiteren im experimentellen Teil).

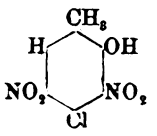
Wie die Bildung der *Nitroverbindung* aus dem *Salpetersäurechinon*, das kein Nitroderivat ist, zustande kommt, müssen wir dahingestellt sein lassen; möglicherweise entsteht unter dem Einfluß von Zinnchlorür zunächst *salpetrige Säure* und diese wirkt nitrierend. Hervorheben wollen wir noch, daß bei dem *4,5-Dichlorsalpetersäurechinon* (X) derartige Umwandlungen nicht gelungen sind.

Auch das *4,5-Dichlor-o-kresol*, welches aus *4-Chlor-o-kresol* durch Einwirkung von Chlor dargestellt werden kann, gibt mit konz. Salpetersäure ein *Salpetersäurechinitrol*, aber nur unter gleichzeitiger oder vorhergehender Nitrierung. Man erhält ein *Dichlornitrosalpetersäurechinitrol*, das beim Kochen mit Tetrachloräthan unter Abspaltung von Stickoxyden ein *Dichlorsalpetersäurechinon* liefert, welches identisch ist mit dem aus dem *3,4,5-Trichlorsalpetersäurechinitrol* erhaltenen (X). In methylalkoholischer Lösung mit Zinnchlorür behandelt, geht es in dasselbe *Dichlornitro-o-kresol* (XIII) über, wie die Trichlorverbindung. Aus diesen Umwandlungen ergibt sich ohne weiteres für das *Dichlornitrosalpetersäurechinitrol* die Formel XXXI; es entspricht vollständig dem Trichlorderivat (IX) und wird sich wie dieses verhalten.

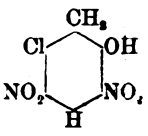
XXXI



XXXII



XXXIII



Digitized by Google

Nach den bisherigen Versuchen lassen sich also die *Salpetersäureprodukte* aus *3,4,5-Trichlor-o-kresol*, aus *3,5-Dichlor-* und *4,5-Dichlor-o-kresol* in *Salpetersäurechinone* überführen, die bei der Reduktion *o-Dioxyderivate* geben. Die *Salpetersäureprodukte* aus *3,5,6-Trichlor* und aus *Tetrachlor-o-kresol* geben derartige Derivate nicht, ihre Zersetzungsprodukte liefern bei der Reduktion die *ursprünglichen o-Kresolderivate* zurück. In der ersten Gruppe ist das neben der Methylgruppe stehende Wasserstoffatom nicht durch Chlor ersetzt, wohl aber in der zweiten Gruppe. Vielleicht wird hierdurch der verschiedene Eintritt der Salpetersäurereste bedingt? Jedenfalls bedarf es zur Entscheidung dieser Frage noch weiterer Versuche.[1])

Endlich sind dann noch Versuche mit dem *4-Chlor-* und dem *6-Chlor-o-kresol* angestellt worden. Beide Verbindungen verhalten sich gleich; unter denselben Bedingungen, unter denen die *Dichlor-* und die *Trichlor-o-kresole* in *Salpetersäurechinitrole* übergehen, geben sie *Dinitrochlor-o-kresole*, dem fraglos die Formeln XXXII und XXXIII zukommen.

Auch das *6-Nitro-3-chlor-o-kresol* und das *4-Nitro-3-chlor-o-kresol* geben beim Behandeln mit konz. Salpetersäure nur *Dinitroverbindungen*, *Salpetersäurechinitrole* entstehen nicht (vgl. die folgende Abhandlung.)

Experimenteller Teil.

I. Chlorderivate des o-Kresols.

Von den untersuchten *Chlor-o-kresolen* sind das *6-Chlor-* und das *3,5-Dichlorderivat* bereits bekannt, die übrigen noch nicht.

---

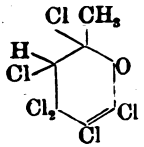
[1]) Sehr erwünscht wäre es mir, wenn auch von anderer Seite diesen Salpetersäurederivaten Interesse zugewandt werden würde. Auch die Untersuchung der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Halogen-o-phenole könnte wichtige Resultate liefern; vielleicht ergeben sich hier neue Gesichtspunkte für die Auffassung der hier beschriebenen Verbindungen. Th. Zincke.

Digitized by Google

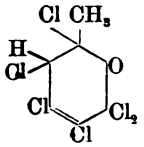
Das *3,4,5-Trichlor-o-kresol* haben wir aus einem *Hexachlorketochlorid* erhalten, welches sich beim Chlorieren von *4-Chlor-o-toluidin* bildet, während Nolan das *3,5,6-Trichlor-o-kresol* aus dem von Zincke und Pfaffendorf[1]) beschriebenen isomeren *Hexachlorketochlorid* darstellte.

Das *4,5-Dichlor-o-kresol* wurde durch Chlorieren von *4-Chlor-o-kresol* erhalten und dieses wieder aus *4-Chlor-o-toluidin*. Das *3,5-Dichlor-o-kresol* ließ sich dagegen direkt aus *o-Kresol* gewinnen. Wir geben hier kurz die befolgten Methoden.

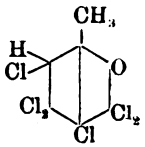
1-Methyl-2-ketohexachlortetrahydrobenzol,



bezw.



oder



Man löst 50 g 4-Chlor-o-toluidin in 175 ccm Eisessig und setzt unter Umrühren ein Gemisch von 50 ccm konz. Salzsäure mit 175 ccm Eisessig zu. Die Mischung, welche das entstandene salzsaure Salz in feiner Verteilung enthält, wird unter Eiskühlung mit Chlor gesättigt und gut verschlossen 12 Stunden stehen gelassen. Enthält sie jetzt noch freies Chlor, so ist die Reaktion beendet, andernfalls muß man von neuem Chlor einleiten und wieder eine Zeitlang stehen lassen. Das abgeschiedene Ketochlorid wird abgesaugt, zuerst mit etwas Eisessig, dann mit Wasser zur Entfernung des Salmiaks ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Aus der ersten Mutterlauge läßt sich durch Abdunsten noch etwas Ketochlorid gewinnen. Die Ausbeute beträgt bis 90 Proz. der berechneten.

Das *Hexachlorketon* krystallisiert in dicken, weißen Nadeln oder Prismen von starkem, campherartigem Geruch; der Schmelzpunkt liegt bei 105°. In Alkohol,

[1]) Diese Annalen **394**, 1 (1912).

Digitized by Google

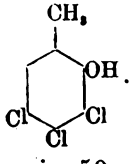
Benzol und Chloroform ist es ziemlich löslich, weniger in Eisessig und in Benzin.

I. 0,1759 g gaben 0,1747 CO_2 und 0,022 H_2O.
II. 0,1210 g „ 0,3273 AgCl.
III. 0,0597 g „ 0,1619 AgCl.

	Ber. für $C_7H_4OCl_6$	Gef. I	II	III
C	26,53	27,08	—	—
H	1,27	1,39	—	—
Cl	67,16	—	66,92	67,05

In verdünntem Alkali ist das *Ketochlorid* nicht löslich, beim Erwärmen tritt unter Bräunung Lösung ein; alkoholisches Alkali löst mit braunvioletter Farbe, Säuren scheiden aus dieser Lösung ölige Produkte ab. Aus Jodkalium macht es in essigsaurer Lösung Jod frei; eine Abspaltung von Salzsäure mit Hilfe von Natriumacetat, welche bei der isomeren, aus *6-Chlor-o-toluidin* dargestellten Verbindung leicht eintritt[1]), hat sich hier nicht erreichen lassen. Von Zinnchlorür wird das Ketochlorid in essigsaurer und in alkoholischer Lösung zu einem Gemisch von *3,4,5-Trichlor-o-kresol* mit *Tetrachlor-o-kresol* reduziert, welches sich nur schwierig trennen läßt; das Trichlorderivat ist in überwiegender Menge vorhanden. Ein besseres Resultat erzielt man, wenn in alkoholischer Lösung mit Zinn und konz. Salzsäure reduziert wird; es entsteht dann nur wenig *Tetrachlor-o-kresol*. Glatt verläuft dagegen merkwürdigerweise die Reduktion, wenn man das Ketochlorid in alkoholischer Lösung ohne Zusatz von Salzsäure mit metallischem Zinn kocht; es entsteht reines *3,4,5-Trichlor-o-kresol*.

3,4,5-Trichlor-o-kresol,



Man löst 10 g Hexachlorketon in 50 ccm Alkohol, setzt 7 g Zinn zu und erwärmt vorsichtig am Rückfluß-

[1]) Diese Annalen 394, 10 (1912).

Digitized by Google

kühler. Es tritt bald heftiges Sieden ein, das nach einer Viertelstunde nachläßt. Die Mischung wird dann noch so lange gekocht, bis eine mit Wasser ausgefällte Probe sich klar in Alkali löst, das Reduktionsprodukt mit stark verdünnter Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute ist gut.

Das *3,4,5-Trichlor-o-kresol* krystallisiert in langen, weißen, asbestartigen Nadeln vom Schmelzp. 77°; außer in Benzin ist es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Alkali löst es leicht, auch in Soda ist es löslich. Durch konz. Salpetersäure wird es in ein *Salpetersäurechinitrol* übergeführt.

I. 0,1442 g gaben 0,2094 CO_2 und 0,0343 H_2O.
II. 0,1072 g „ 0,2188 AgCl.

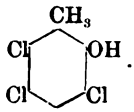
	Ber. für $C_7H_5OCl_3$	Gef. I	Gef. II
C	39,74	39,60	—
H	2,38	2,66	—
Cl	50,32	—	50,47

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Lange weiße Nadeln vom Schmelzp. 45°, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1599 g gaben 0,2731 AgCl.

	Ber. für $C_9H_7O_2Cl_3$	Gef.
Cl	42,16	42,23

3,5,6-Trichlor-o-kresol,



Diese Verbindung ist von Thomas J. Nolan aus dem *Hexachlorketon*, welches bei der Chlorierung des 6-Chlor-o-toluidins entsteht[1]), in derselben Weise dargestellt worden wie das *3,4,5-Trichlor-o-kresol* aus dem oben beschriebenen *Hexachlorketon*. Zur Reinigung wurde

[1]) Zincke u. Pfaffendorf, diese Annalen 394, 10 (1912).

Digitized by Google

in Benzin gelöst, abdunsten gelassen und dann aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das *3,5,6-Trichlor-o-kresol* krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzp. 62°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Benzin, ist es leicht löslich. Alkali und Soda lösen es ebenfalls. Gegen Salpetersäure verhält es sich wie die isomere Verbindung, es entsteht ein *Salpetersäurechinitrol.*

0,1210 g gaben 0,2478 AgCl.

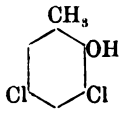
	Ber. für $C_7H_5OCl_3$	Gef.
Cl	50,32	50,62

Benzoylverbindung. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Dicke weiße Nadeln vom Schmelzp. 110°, in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich.

0,1376 g gaben 0,1870 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_9O_2Cl_3$	Gef.
Cl	33,72	33,60

3,5-Dichlor-o-kresol,



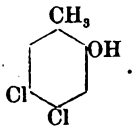
Das 3,5-Derivat ist bereits von Claus und Riemann[1]) durch Einleiten von Chlor in siedendes *o-Kresol* dargestellt worden. Martini erhielt es beim Behandeln von o-Kresol mit Sulfurylchlorid[2]); leicht läßt es sich durch Einwirkung von Chlor auf in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes o-Kresol darstellen.

Man löst 100 g o-Kresol in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff und leitet unter Kühlung mit Eis die berechnete Menge Chlor im langsamen Strom ein, läßt das Lösungsmittel möglichst weit verdunsten und preßt den Rückstand scharf auf Ton ab. Ausbeute etwa 100 g. Das Produkt schmilzt bei 53° und ist zur Weiterbear-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1598 (1883).
[2]) Gazz. chim. ital. **29**, [2] 60 (1899).

Digitized by Google

beitung ausreichend rein (Ber. Cl 40,08. Gef. Cl 39,66). Durch Umkrystallisieren aus Benzin erhält man es in weißen Nadeln vom Schmelzp. 55°.

4,5-Dichlor-o-kresol, 

Man löst 10 g 4-Chlor-o-kresol in 30 ccm Chloroform und leitet im langsamen Strom die berechnete Menge von Chlor ein, läßt das Lösungsmittel verdunsten, reibt den Rückstand mit Benzin an, preßt auf Ton scharf aus und krystallisiert aus Benzin um.

Das *4,5-Dichlor-o-kresol* krystallisiert in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 101°, in Eisessig, Alkohol und Benzol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Benzin. Alkali und Soda lösen es leicht.

0,1981 g gaben 0,3214 AgCl.

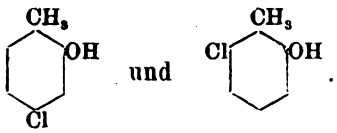
	Ber. für $C_7H_6OCl_2$	Gef.
Cl	40,08	40,14

Benzoylverbindung. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 80—81°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0,1346 g gaben 0,1371 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2Cl_2$	Gef.
Cl	25,24	25,20

4-Chlor- und 6-Chlor-o-kresol.



Das *6-Chlor-o-kresol* ist von Nölting[1]) aus dem *6-Chlor-o-toluidin* dargestellt worden; es schmilzt bei 86°.

Das *4-Chlor-o-kresol* haben wir in gleicher Weise

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1019 (1904).

Digitized by Google

aus dem *4-Chlor-o-toluidin* dargestellt[1]) und durch Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt.

Lange weiße, harte Nadeln vom Schmelzp. 73—74°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzin; leicht löslich auch in Alkali.

0,1046 g gaben 0,1054 AgCl.

	Ber. für C_7H_7OCl	Gef.
Cl	24,88	24,91

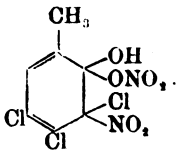
Benzoylverbindung. Mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzp. 53—54°; in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

0,1234 g gaben 0,0716 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_2Cl$	Gef.
Cl	14,38	14,35

II. Salpetersäure-Chinitrol aus 3,4,5-Trichlor-o-kresol und Umwandlungsprodukte.

3,4,5-Trichlor-o-kresol-salpetersäurechinitrol,



10 g 3,4,5-Trichlor-o-kresol werden unter gutem Umrühren allmählich in konz. Salpetersäure (1,48 g spez. Gew.) eingetragen; erwärmt sich die Lösung, so kühlt man mit Wasser. Zunächst löst sich das Kresolderivat mit roter Farbe in der Salpetersäure auf, ist aber etwa die Hälfte zugesetzt, so beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes, wodurch die Einwirkung aber nicht weiter beeinträchtigt wird. Man läßt 12 Stunden stehen, saugt den entstandenen krystallinischen Brei auf Asbest scharf ab, wäscht mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. aus, dann mit verdünnter (1,15 spez. Gew.) und trocknet auf Ton. Ausbeute 12—13 g. Zur Reinigung wird das trockne Produkt in Äther gelöst und so lange Benzin

[1]) An Stelle von $^1/_2$ n muß es heißen 2n Nitritlösung.

Digitized by Google

zugesetzt, bis Trübung eintritt. Beim Stehen findet bald Krystallisation statt, die durch weiteren vorsichtigen Zusatz von Benzin gefördert werden kann.

Das *3,4,5-Trichlor-o-kresolsalpetersäurechinitrol* krystallisiert in weißen, rhombischen Krystallen; außer in Benzin ist es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Unter Entwicklung von Stickoxyd und Chlor schmilzt es bei 105—106°; beim Aufbewahren zersetzt es sich unter Bildung schmieriger Produkte.

I. 0,1782 g gaben 0,1762 CO_2 und 0,0330 H_2O.
II. 0,1442 g „ 0,1424 CO_2 „ 0,0264 H_2O.
III. 0,1656 g „ 12,7 ccm Stickgas bei 16° u. 740,5 mm Druck.
IV. 0,1138 g „ 0,1534 AgCl.

	Ber. für $C_7H_5O_6N_2Cl_3$	Gef. I	II	III	IV
C	26,30	26,97	26,96	—	—
H	1,58	2,07	2,05	—	—
N	8,77	—	—	8,87	—
Cl	33,30	—	—	—	33,33

Alkali und Soda lösen das Salpetersäurechinitrol unter Gasentwicklung mit brauner Farbe; beim Ansäuern der Lösung scheidet sich nichts ab. Mit Anilin befeuchtet, tritt starke Zersetzung ein. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht das schon bekannte *Trichlor-p-toluchinon* vom Schmelzp. 232°. Mit hochsiedenden Lösungsmitteln gekocht, geht das *Salpetersäurechinitrol* unter Abspaltung von Stickoxyd und Chlor in das unten beschriebene *Salpetersäurechinon* über. Zinnchlorür wirkt je nach den Bedingungen verschieden ein; in methylalkoholischer Lösung entsteht *3-Nitro-4,5-dichlor-o-kresol* (vgl. unten), bei Gegenwart von konz. Salzsäure bildet sich die diesem Nitroderivat entsprechende *Dichloramidoverbindung*, bei Anwendung von mäßig verdünnter Salzsäure findet Reduktion zum Ausgangskörper, zum *3,4,5-Trichlor-o-kresol* statt.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure. Überführung in 3,4,6-Trichlortoluchinon. Man erwärmt je 1 g des Salpetersäurechinitrols mit 5 ccm konz. Schwefelsäure so lange

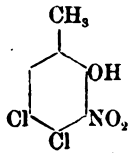
Digitized by Google

im Wasserbade, bis die Gasentwicklung aufhört, verdünnt mit Wasser, saugt ab und krystallisiert aus heißem Alkohol um. Goldglänzende Blättchen vom Schmelzp. 232° (Ber. Cl 47,20. Gef. Cl 46,58. Vgl. auch die Einleitung).

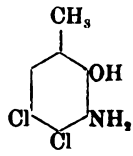
Einwirkung von Zinnchlorür. Reduktion zum 3,4,5-Trichlor-o-kresol. Die verschiedenartige Wirkung von Zinnchlorür auf das *Salpetersäurechinitrol* ist schon erwähnt worden (vgl. oben und die Einleitung). Wichtig ist zunächst die Überführung in das Ausgangsmaterial, eine Umwandlung, die bei der korrespondierenden Bromverbindung noch nicht gelungen ist.[1]) Man verteilt 5 g Salpetersäurechinitrol mit 25 ccm Salzsäure (gleiche Vol. konz. Säure 1,18 spez. Gew. und Wasser), setzt unter Kühlung mit Wasser 30 ccm Zinnchlorürlösung[2]) zu, schüttelt einige Stunden, saugt das Reaktionsprodukt ab und krystallisiert aus Benzin um. Weiße asbestartige Nadeln vom Schmelzp. 76°; eine Mischprobe mit dem oben beschriebenen *Trichlor-o-kresol* ergab beim Schmelzen keine Depression.

Weiterhin kann das *Salpetersäurechinitrol* durch Zinnchlorür in *3-Nitro-* und in *3-Amino-4,5-dichlor-o-kresol* übergeführt werden.

3-Nitro-4,5-dichlor-o-kresol und *3-Amino-4,5-dichlor-o-kresol*,



und



Zur Überführung in die *Nitroverbindung* löst man je 1 g Salpetersäurechinitrol in 10 ccm Methylalkohol, kühlt mit Eis und setzt allmählich 8 ccm eiskalte Zinnchlorürlösung zu, läßt noch etwa $^1/_2$ Stunde stehen[3]) und fällt

[1]) Diese Annalen 398, 345 (1913).

[2]) 1 ccm = 0,25 Sn, dargestellt durch Lösen von Zinn in Salzsäure.

[3]) Längeres Stehen ist zu vermeiden, da allmählich weitere Reduktion eintritt.

Digitized by Google

dann die gelbe Lösung mit Wasser aus. Das Wasser wird nach und nach zugesetzt und immer so lange mit dem neuen Zusatz gewartet, bis die entstehende Trübung krystallinisch geworden ist. Das abgeschiedene Produkt wird abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 60—70 Proz. der berechneten.

Das *3-Nitro-4,5-dichlor-o-kresol*[1]) bildet feine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 69°, leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Benzin. Soda und Alkali lösen die Nitroverbindung mit gelber Farbe, Zinn und Salzsäure reduzieren sie zu der unten beschriebenen Amidoverbindung.

0,1280 g gaben 0,1655 AgCl.

	Ber. für $C_7H_5O_3NCl_2$	Gef.
Cl	31,95	31,99

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Kleine, fast farblose, rhomboedrische Kryställchen vom Schmelzp. 93—94°, leicht löslich in Eisessig und in Alkohol, schwerer in Benzin.

I. 0,1038 g gaben 0,1132 AgCl.

II. 0,1524 g „ 7,2 ccm Stickgas bei 19° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_7O_4NCl_2$	Gef. I	Gef. II
Cl	26,87	26,98	—
N	5,31	—	5,33

Das *3-Amino-4,5-dichlor-o-kresol*[2]) entsteht durch Reduktion der Nitroverbindung, die auch eintritt, wenn die methylalkoholische Lösung mit überschüssigem Zinnchlorür längere Zeit stehen bleibt. Direkt aus dem Salpetersäurechinitrol erhält man die Amidoverbindung durch Reduktion bei Gegenwart von konz. Salzsäure.

5 g Salpetersäurechinitrol werden mit 50 ccm konz.

[1]) Dieselbe Nitroverbindung entsteht beim Nitrieren von *4,5-Dichlor-o-kresol* (Abschnitt V).

[2]) Über die Ermittlung der Konstitution vgl. die Einleitung und Abschnitt V.

Digitized by Google

Salzsäure angerieben und allmählich ein Überschuß von Zinnchlorürlösung zugesetzt. Es tritt starke Erwärmung ein, das Salpetersäureprodukt geht in Lösung und beim Abkühlen scheidet sich das salzsaure Salz der Amidoverbindung aus, man saugt ab und wäscht mit starker Salzsäure nach. Zur Reinigung wird aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g.

Die *freie Base*, aus dem salzsauren Salz mit Natriumacetat abgeschieden, krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in farblosen, an der Luft rötlich werdenden Blättchen vom Schmelzp. 161°, in Wasser ist sie schwer, in Alkohol leicht löslich. Alkali löst die Base zunächst farblos, an der Luft tritt Oxydation ein und es scheidet sich ein braunroter Niederschlag ab.

0,1144 g gaben 0,1707 AgCl.

	Ber. für $C_7H_7ONCl_2$	Gef.
Cl	36,94	36,91

Das *salzsaure Salz* krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in weißen glänzenden Blättchen; in Wasser ist es leicht löslich. Beim Erhitzen der verdünnten Lösung tritt Spaltung ein und beim Erkalten scheidet sich ein Teil der Base aus. Eisenchlorid wirkt oxydierend, die Lösung wird blauviolett und ein bräunlicher Körper scheidet sich aus.

Acetylverbindungen. Das *3-Amino-4,5-dichlor-o-kresol* bildet zwei Acetylverbindungen, eine *Diacetyl-* und eine *Triacetylverbindung.*

Die *Diacetylverbindung* entsteht aus dem salzsauren Salz durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; sie krystallisiert aus Alkohol in kleinen weißen Nadeln, welche bei 194° unter vorhergehendem Sintern schmelzen.

0,1450 g gaben 0,1504 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_3NCl_2$	Gef.
Cl	25,70	25,66

Die *Triacetylverbindung* bildet sich, wenn die freie

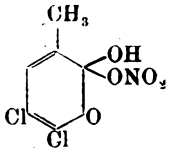
Digitized by Google

Base mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure erhitzt wird. In Alkohol ist sie leicht löslich, aus leicht flüchtigem Benzin krystallisiert sie in weißen glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 126°.

I. 0,1104 g gaben 0,1003 AgCl.
II. 0,1236 g „ 4,8 ccm Stickgas bei 18° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4NCl_2$	Gef. I	Gef. II
Cl	22,30	22,48	—
N	4,40	—	4,36

4,5-Dichlor-2-salpetersäure-o-toluchinon,



10 g des oben beschriebenen Salpetersäurechinitrols werden mit 30 ccm Tetrachloräthan so lange gekocht, als sich noch braune Dämpfe — Stickoxyd und Chlor — entwickeln. Man läßt dann erkalten, setzt ausreichend Benzol zu und beschleunigt die Abscheidung des entstandenen Chinonderivats durch Reiben der Glaswände. Nach 12stündigem Stehen wird abgesaugt und mit Benzol ausgewaschen. Ausbeute etwa 6 g. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol um.

Das *Dichlorsalpetersäure-o-toluchinon* krystallisiert in gelblichen, flachen Nadeln, welche bei 144° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Eisessig und Tetrachloräthan ist es leicht löslich, schwer in Benzol. Auch von Wasser wird es gelöst, leicht namentlich in der Hitze, scheint sich aber dabei etwas zu zersetzen.

Zur Analyse diente Material von verschiedenen Darstellungen.

I. 0,1478 g gaben 0,1824 CO_2 und 0,0276 H_2O.
II. 0,1578 g „ 0,1922 CO_2 „ 0,0325 H_2O.
III. 0,2078 g „ 10,1 ccm Stickgas bei 17° u. 735 mm Druck.
IV. 0,1628 g „ 0,1846 AgCl.
V. 0,1042 g „ 0,1172 AgCl.

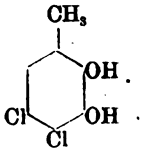
Digitized by Google

	Ber. für $C_7H_5O_3NCl_2$	Gef. I	II	III	IV	V
C	33,08	33,66	33,22	—	—	—
H	1,98	2,09	2,30	—	—	—
N	5,52	—	—	5,53	—	—
Cl	27,92	—	—	—	28,05	27,82

In Alkali löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, die allmählich dunkler wird; beim Ansäuern der Lösung fällt nichts aus. Mit Essigsäureanhydrid entsteht keine Acetylverbindung; konz. Salzsäure wirkt nicht ein, *Zinnchlorür* reduziert zu einem *Dichlorhomobrenzcatechin*.

Das *4,5-Dichlorsalpetersäurechinon* entsteht auch bei der Zersetzung des 4,5,3-Dichlornitrosalpetersäurechinitrols (vgl. Abschn. V).

4,5-Dichlor-2,3-dioxytoluol
(4,5-Dichlorhomobrenzcatechin),



5 g Dichlorsalpetersäure-o-toluchinon werden in kleinen Anteilen in 75 ccm Zinnchlorürlösung eingetragen, wobei unter starker Wärmeentwicklung und Dunkelfärbung Lösung eintritt. Beim Erkalten und längerem Stehen scheidet sich das Reduktionsprodukt in kleinen Nädelchen ab. Man setzt etwas verdünnte Salzsäure zu, saugt ab und krystallisiert aus Wasser unter Zusatz von wenig Zinnchlorür um. Ausbeute 3—3,5 g.

Das *4,5-Dichlor-2,3-dioxytoluol* krystallisiert in feinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 107°, welche beim Liegen an der Luft sich rötlich färben. In den organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich; schwer löst es sich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

0,1230 g gaben 0,1830 AgCl.

	Ber. für $C_7H_6O_2Cl_2$	Gef.
Cl	36,76	36,80

In Soda und Alkali löst sich die *Dioxyverbindung* farblos auf und scheidet sich beim Ansäuern unverändert wieder aus. Beim Stehen an der Luft nehmen die alka-

Digitized by Google

lischen Lösungen allmählich eine blauviolette Färbung an. Auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sich die wäßrige Lösung dunkel, eine Abscheidung erfolgt nicht. Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu dem zugehörigen *Dichlor-o-toluchinon* (vgl. unten).

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Dicke weiße Nadeln vom Schmelzp. 112°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0, 1631 g gaben 0,1695 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4Cl_2$	Gef.
Cl	25,60	25,71

Einwirkung von Chlor. Überführung in 4,5,6-Trichlor-2,3-dioxytoluol. Die Bedeutung dieser Umwandlung für die Feststellung der Konstitution der vorliegenden Verbindung ist in der Einleitung genügend hervorgehoben worden. Hier nur das Experimentelle.

Das *Dichlordioxytoluol* wird in 5 Tln. Eisessig gelöst und die Lösung unter Wasserkühlung mit Chlor gesättigt. Man läßt verschlossen 12 Stunden stehen und dunstet dann den Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur ab; das zurückbleibende gelbe Öl wird erst nach längerem Stehen fest, man preßt ab und krystallisiert das *Ketochlorid* aus Benzol oder Ather-Benzin um. Die erhaltenen gelblichen Prismen (Schmelzp. 86—89°) werden in wenig Eisessig heiß gelöst, Zinnchlorürlösung im Überschuß zugesetzt und kurze Zeit erhitzt. Man setzt verdünnte Salzsäure zu und läßt einige Zeit stehen, wobei sich das Reduktionsprodukt abscheidet. Es wird abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in 50prozentiger Essigsäure warm gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zur Abscheidung gebracht. Man erhält feine weiße Nadeln, welche nach vorherigem Sintern bei 178—180° schmelzen. (Ber. für $C_7H_5O_2Cl_3$: Cl 46,78. Gef. Cl 46,58.) Verdünnte Salpetersäure oxydiert die Verbindung zum entsprechenden *Trichlor-o-toluchinon.*

Digitized by Google

Zu weiterer Charakterisierung haben wir nach bekannten Methoden noch die *Diacetyl-* und die *Dimethoxyverbindung* dargestellt.

Die *Diacetylverbindung* krystallisiert aus Alkohol in weißen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 174—175°. (Ber. für $C_{11}H_9O_4Cl_3$: Cl 34,16. Gef. 34,15.)

Die *Dimethoxyverbindung* ließ sich aus Wasser umkrystallisieren: sie bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 68—69°.

Das auf angegebene Weise aus dem *Dichlordioxytoluol* dargestellte *Trichlordioxytoluol* ist nun, wie genaue Vergleiche gezeigt haben, identisch mit dem *4,5,6-Trichlor-2,3-dioxytoluol* und bestimmt verschieden von dem *2,5,6-Trichlor-3,4-dioxytoluol.*[1]) Damit ist die Konstitution

[1]) Das *4,5,6-Trichlor-2,3-dioxytoluol* ist aus *2,3-Toluylendiamin* dargestellt worden. Das Diamin wurde in Eisessiglösung bei Gegenwart von Salzsäure chloriert und das entstandene *Ketochlorid* nach dem Umkrystallisieren reduziert. Das erhaltene *Trichlordioxyderivat* krystallisierte in langen weißen Nadeln vom Schmelzp. 179 bis 180°, die daraus dargestellte *Diacetylverbindung* bei 174—175° und die *Dimethoxyverbindung* bei 68°. Die Schmelzpunkte stimmen mit den oben angegebenen vollkommen überein; auch die Mischschmelzpunkte ergaben keine Depression.

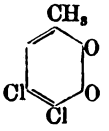
In derselben Weise wurde das *2,5,6-Trichlor-3,4-dioxytoluol* aus dem *3,4-Toluylendiamin* dargestellt. Es schmolz nicht ganz scharf bei 179°, seine *Diacetylverbindung* bei 160—161° und das *Dimethoxyderivat* bei 66°. Der Mischschmelzpunkt der beiden *Trichlordioxytoluole* ergab keine nennenswerte Depression; die Mischschmelzpunkte der *Diacetyl-* und der *Dimethoxyverbindung* zeigten dagegen starke Depression.

Die beiden hier erwähnten *Trichlordioxytoluole* sind schon früher dargestellt worden. Das *4,5,6-Trichlorderivat* hat Prenntzell [Diese Annalen **296**, 180 (1897)] auf einem Umwege aus dem *4,5,6-Trichlortoluol* mit Hilfe der *Dinitroverbindung* erhalten. Prenntzell fand den Schmelzpunkt zu 168° und den der *Diacetylverbindung* zu 165°. Augenscheinlich sind die Verbindungen auf diesem Wege schwer rein darzustellen.

Das *2,5,6-Trichlorderivat* ist von Bergmann und Francke [Diese Annalen **296**, 162 (1897)] dargestellt worden, teils aus dem *3-Amino-p-kresol*, teils aus *3,4-Toluylendiamin*; sie geben den Schmelzpunkt zu 179—180° an und den der *Diacetylverbindung* zu 161°. Ihre Beobachtungen stimmen also mit den unsrigen überein.

Digitized by Google

des *Dichlorderivats* und weiter auch die des *Salpetersäurechinons* sicher festgestellt.

4,5-Dichlor-2,3-toluchinon, 

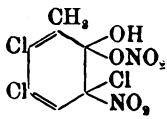
Das Dichlordioxytoluol wird mit verdünnter Salpetersäure (1,15 spez. Gew.) angerieben, wenn nötig unter Zusatz von etwas stärkerer Säure (1,4 spez. Gew.). Die Oxydation tritt rasch ein, man setzt Wasser zu, saugt ab und krystallisiert aus Benzin um.

Das *4,5-Dichlor-2,3-toluchinon* krystallisiert in dunkelroten, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 83°; in Alkohol, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Benzin. Von Zinnchlorür wird das Chinon zum Ausgangsmaterial, zur Dioxyverbindung, reduziert.

0,1180 g gaben 0,1762 AgCl.

	Ber. für $C_7H_4O_2Cl_2$	Gef.
Cl	37,14	36,94

III. Salpetersäurechinitrol aus 3,5,6-Trichlor-o-kresol und Umwandlungsprodukte.[1])

3,5,6-Trichlor-o-kresolsalpetersäurechinitrol, 

Man trägt unter gutem Umrühren allmählich 5 g 3,5,6-Trichlor-o-kresol in 15 ccm Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) ein. Zunächst findet Lösung mit rötlicher Farbe statt, aber bald beginnt die Abscheidung des entstandenen Chinitrols. Man läßt 12 Stunden stehen, saugt auf einem gehärteten Filter ab, wäscht anfangs mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. aus, dann mit verdünnterer Säure und schließlich mit Wasser und trocknet auf Ton über Schwefelsäure. Ausbeute 3—4 g.

[1]) Diese Versuche sind von Herrn Thomas J. Nolan ausgeführt worden; ich teile das Wichtigste nach den mir vorliegenden Notizen mit.

Digitized by Google

Die Verbindung bildet dicke, weiße Krystalle; durch Lösen in Äther und Ausscheidung mit Benzin kann sie gereinigt werden, außer in Benzin ist sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 91°, beim Schmelzen tritt starke Zersetzung ein. Die Verbindung ist nicht haltbar, die Krystalle färben sich gelb und verschmieren allmählich.

I. 0,1696 g gaben 13 ccm Stickgas bei 22° und 750 mm Druck.
II. 0,1212 g „ 0,1634 AgCl.

	Ber. für $C_7H_5O_6N_2Cl_3$	Gef. I	Gef. II
N	8,77	8,57	—
Cl	33,30	—	33,34

Soda und Alkali lösen das *Salpetersäurechinitrol* unter Gasentwicklung mit bräunlicher Farbe, beim Ansäuern tritt keine Abscheidung ein; mit Anilin befeuchtet, findet starke Zersetzung statt. Konz. Schwefelsäure führt das *Salpetersäurechinitrol*, genau wie die isomere Verbindung, in *Trichlor-p-toluchinon* über.

Beim Erhitzen des *Salpetersäurechinitrols* mit Benzin, Benzol, Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff entweichen nitrose Gase und die Lösungen färben sich rot, aber in keinem Fall ist es gelungen, aus den Lösungen einen krystallisierenden Körper abzuscheiden. Auch bei längerem Stehen in Benzin- oder Benzollösung zersetzt sich das *Salpetersäurechinitrol* unter Bildung schmieriger Produkte; ebenso wenn es einige Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird.

Durch Zinnchlorür läßt sich das *Salpetersäurechinitrol* bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure zum *5,6-Dichlor-3-amino-o-kresol* reduzieren.

Überführung in 3,5,6-Trichlor-o-kresol. Eine direkte Überführung des *Salpetersäurechinitrols* in das Ausgangsmaterial ist hier ebensowenig gelungen, wie in der entsprechenden Bromreihe. Kocht man aber das *Salpetersäurechinitrol* in Eisessiglösung so lange, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen und reduziert dann vorsichtig nach dem

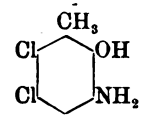
Digitized by Google

Erkalten mit Zinnchlorür, so entsteht *3,5,6-Trichlor-o-kresol*, das durch verdünnte Salzsäure zur Abscheidung gebracht werden kann. Man erhält lange weiße Nadeln vom Schmelzp. 61°; ein Gemisch mit dem Ausgangsmaterial schmolz bei 61—62°.

Das gleiche Resultat wurde erhalten, als das durch Erhitzen des Salpetersäurechinitrols erhaltene Zersetzungsprodukt der Reduktion unterworfen wurde. Auch die beim Kochen mit Benzin oder Benzol erhaltenen Produkte geben bei der Reduktion das bei 61—62° schmelzende *3,5,6-Trichlor-o-kresol.*

Überführung in Trichlor-p-toluchinon. Man verteilt das *Salpetersäurechinitrol* in ausreichend konz. Schwefelsäure und erhitzt vorsichtig auf 120°, bis die Gasentwicklung nachläßt, gießt in Wasser und krystallisiert aus Eisessig um. Gelbe glänzende Blättchen vom Schmelzp. 232° (ber. Cl 47,20. Gef. Cl 47,07). Das mit Hilfe von Zinnchlorür dargestellte *Trichlorhydrotoluchinon* schmolz bei 212°.

5,6-Dichlor-3-amino-o-kresol,



5 g Salpetersäurechinitrol werden in 25 ccm verdünnte Salzsäure (gleiche Volume konz. Säure und Wasser) fein verteilt und unter guter Kühlung 55 ccm Zinnchlorürlösung schnell zugesetzt. Nach wenigen Minuten ist die Reaktion eingetreten und die Masse ballt sich zusammen; man läßt 24 Stunden in Eiswasser stehen, saugt ab und wäscht mit etwas Salzsäure nach. Zur Reinigung löst man das *salzsaure Salz* in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Zinnchlorür und fügt in ausreichender Menge konz. Salzsäure zu.

Die *freie Base* läßt sich aus dem salzsauren Salz durch essigsaures Natron abscheiden, sie bildet lange farblose Nadeln, welche sich an der Luft rasch violett färben, in Alkohol ist die Base leicht löslich, weniger in Benzin und in Benzol.

Digitized by Google

Das *salzsaure Salz* krystallisiert in weißen Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, beim Aufbewahren an der Luft färben sich die Nadeln.

I. 0,2154 g gaben 11,5 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.
II. 0,1354 g „ 0,2535 AgCl.

	Ber. für $C_7H_8ONCl_3$	Gef. I	Gef. II
N	6,13	6,06	—
Cl	46,61	—	46,30

Salpetersäure scheint die Aminoverbindung zu einem o-Chinon zu oxydieren; mit Eisenchlorid entsteht eine tiefblaue Färbung.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 204—205°.

I. 0,2022 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 24° und 753 mm Druck.
II. 0,1160 g „ 0,1200 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_3NCl_2$	Gef. I	Gef. II
N	5,07	5,22	—
Cl	25,72	—	25,58

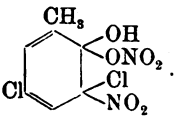
Überführung in 4,5,6-Trichlor-o-dioxytoluol. Diese Umwandlung ist ausgeführt worden, um die Stellung der Aminogruppe zu ermitteln. Das *salzsaure Dichloramino-o-kresol* wurde in 5 Tln. Eisessig suspendiert, auf je 1 g salzsaures Salz 1 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und das Gemisch mit Chlor gesättigt. Nach mehrstündigem Stehen wurde vom ausgeschiedenen Salmiak abgesaugt, das überschüssige Chlor abdunsten gelassen und das *Ketochlorid* mit Wasser ausgefällt; durch Umkrystallisieren aus Benzin unter Zusatz von etwas Wasser wurde es gereinigt. Das *Ketochlorid* entsprach der Formel: $C_7H_3O_2Cl_5 . 2\,H_2O$ (Ber. Cl = 53,40; Gef. Cl: 53,57); durch Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessiglösung ging es in *Trichlordioxytoluol*, $C_7H_5O_2Cl_3$ vom Schmelzp. 180° über (Ber. Cl 46,78; Gef. Cl 47,02), dessen *Diacetylverbindung* bei 178° schmolz. (Ber. f. $C_{11}H_9O_4Cl_3$ Cl 34,13. Gef. Cl 34,23.)

Digitized by Google

Die so aus dem *Dichloramino-o-kresol* dargestellten drei Verbindungen sind identisch mit den Verbindungen, die in gleicher Weise aus *2,3-Diaminotoluol*[1]) dargestellt werden können; die Aminogruppe steht also neben der OH-Gruppe (vgl. auch Abschnitt II).

IV. Salpetersäurechinitrol aus 3,5-Dichlor-o-kresol und Umwandlungsprodukte.

3,5-Dichlor-o-kresolsalpetersäurechinitrol,



Man trägt 10 g 3,5-Dichlor-o-kresol allmählich in 20 ccm eiskalte Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) ein, wobei es sich sofort mit roter Farbe löst. Nach einiger Zeit beginnt Abscheidung von Krystallen; man läßt 24 Stunden in der Kälte stehen, saugt über Asbest ab, wäscht zunächst mit starker Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), dann mit verdünnter Salpetersäure aus und trocknet auf Ton. Die Ausbeute beträgt 6 g.[2]) Zur weiteren Verarbeitung ist das Produkt genügend rein. Durch Lösen in trocknem Äther und Zusatz von leicht flüchtigem Benzin (Petroläther) kann es weiter gereinigt werden.

Weiße Nadeln, bei 109° unter Zersetzung — Abspaltung von Stickoxyd und Chlor — schmelzend; außer in Petroläther in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Verbindung ist beständiger als die beiden oben beschriebenen *Trichlorsalpetersäurechinitrole*, zersetzt sich aber doch bei längerem Aufbewahren.

I. 0,1420 g gaben 12,3 ccm Stickgas bei 19° und 736 mm Druck.
II. 0,1765 g „ 0,1777 AgCl.

	Ber. für $C_7H_6O_6N_2Cl_2$	Gef. I	Gef. II
N	9,83	9,80	—
Cl	24,89	—	24,91

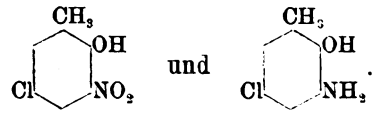
[1]) Der Schmelzpunkt der Acetylverbindung wurde hier etwas niedriger, bei 175°, gefunden (vgl. den vorhergehenden Abschnitt).

[2]) Die Salpetersäurelauge läßt sich noch auf das 3,5-Dichlor-o-kresolsalpetersäurechinon verarbeiten (siehe dieses).

Digitized by Google

In Alkali und in Soda löst sich das *Dichlor-o-kresol-salpetersäurechinitrol* mit rotbrauner Farbe, beim Ansäuern der Lösungen scheidet sich nichts ab. Mit Anilin angerieben, tritt heftige Zersetzung ein. Beim Kochen mit Tetrachloräthan entweicht Stickoxyd und Chlor, es entsteht das unten beschriebene *Salpetersäurechinon*. Konz. Schwefelsäure führt das Chinitrol beim Erwärmen in ein *gechlortes p-Toluchinon* über. Zinnchlorür reduziert in methylalkoholischer Lösung bei sehr niederer Temperatur zum *5-Chlor-3-nitro-o-kresol*, während bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Gegenwart von konz. Salzsäure die entsprechende *Aminoverbindung* entsteht; eine Überführung in *3,5-Dichlor-o-kresol* ist nicht gelungen.

3-Nitro-5-chlor-o-kresol und 3-Amido-5-chlor-o-kresol,



Zur Darstellung des *3,5-Nitrochlor-o-kresols* löst man 5 g des Dichlorsalpetersäurechinitrols in 50 ccm Methylalkohol, kühlt auf —15—20° ab und setzt nach und nach 20 ccm stark gekühlte Zinnchlorürlösung zu. Ist alles eingetragen, so wird die entstandene Nitroverbindung durch Zusatz von Eis zur Abscheidung gebracht, sofort abgesaugt und nach dem Trocknen aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute ist gering, sie beträgt im besten Falle 1 g, da trotz der starken Abkühlung die Reduktion weiter geht und die entsprechende Amidoverbindung entsteht.

Das gleiche Nitrochlor-o-kresol entsteht beim Nitrieren von *5-Chlor-o-kresol*. Man löst das Chlorkresol in 5 Tln. Eisessig und setzt Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. in geringem Überschuß zu. Die Reaktion tritt rasch ein und das Nitroderivat scheidet sich in gelben Nadeln ab.

Das *3-Nitro-5-chlor-o-kresol* krystallisiert in schönen gelben Nadeln vom Schmelzp. 107°, in Alkohol und Benzol ist es leicht löslich, weniger in Eisessig und Benzin.

Digitized by Google

Die Alkalisalze sind schön rot gefärbt, in Wasser leicht löslich.

I. 0,1590 g gaben 10,5 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.
II. 0,1360 g „ 0,1060 AgCl.

	Ber. für $C_7H_6O_3NCl$	Gef. I	Gef. II
N	7,48	7,62	—
Cl	18,91	—	19,28

I. aus 5-Chlor-o-kresol dargestellt.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 88°, leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

0,1090 g gaben 0,0685 AgCl.

	Ber. für $C_9H_8O_4NCl$	Gef.
Cl	15,45	15,55

Das *3-Amido-5-chlor-o-kresol* stellt man am besten bei Gegenwart von konz. Salzsäure dar. 5 g Dichlorsalpetersäurechinitrol werden mit 50 ccm konz. Salzsäure gut verrieben und allmählich ein Überschuß von Zinnchlorürlösung zugesetzt. Unter starker Erwärmung tritt die Reduktion ein; und das Chinitrol geht in das *salzsaure Amidochlor-o-kresol* über, man saugt ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure nach und trocknet auf Ton. Ausbeute 2,5—3 g.

Die *freie Base* stellt man aus dem salzsauren Salz durch Anreiben mit Natriumacetatlösung her; durch Umkrystallisieren aus Benzin wird sie gereinigt. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 107°, sich an der Luft färbend, in Alkohol und Benzol leicht löslich, weniger in Benzin. Die Lösung in Alkali ist anfangs farblos, wird aber rasch violett.

Das *salzsaure Salz*, durch Lösen in heißem Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt, bildet weiße Blättchen, die sich an der Luft rötlich färben. Eisenchlorid fällt die wäßrige Lösung rotbraun.

0,1228 g gaben 0,1801 AgCl.

	Ber. für $C_7H_9ONCl_2$	Gef.
Cl	36,56	36,28

Digitized by Google

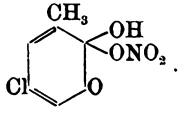
Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 196°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0,1282 g gaben 0,0767 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3NCl$	Gef.
Cl	14,68	14,72

Überführung des Amidochlor-o-kresols in 4,5,6-Trichlor-o-dioxytoluol. Man verteilt 3 g salzsaures Salz in 9 ccm Eisessig, setzt 2 ccm konz. Salzsäure zu und sättigt mit Chlor. Nach 5—6 stündigem Stehen wird vom ausgeschiedenen Salmiak abgesaugt, das überschüssige Chlor abziehen gelassen, mit Zinnchlorür das entstandene Ketochlorid reduziert und das Reduktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure abgeschieden. Das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig und Zusatz von Salzsäure gereinigte Produkt war identisch mit dem in Abschnitt II beschriebenen *4,5,6-Trichlor-o-dioxytoluol*; es schmolz bei 178—180°, seine Diacetylverbindung bei 174° und die Mischschmelzpunkte ergaben keine Depression. Damit ist die Stellung der Aminogruppe und weiter auch die der Nitrogruppe in dieser Reihe erwiesen.

5-Chlor-2-salpetersäure-o-toluchinon,



Man kocht 10 g Dichlorsalpetersäurechinitrol so lange mit 30 ccm Tetrachloräthan, als noch rote Dämpfe entweichen, läßt dann erkalten und setzt in ausreichender Menge Petroläther zu. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelbes krystallinisches Pulver ab, das sorgfältig mit Petroläther ausgewaschen wird. Ausbeute 6 g. Für die verschiedenen Umwandlungen ist es ausreichend rein; durch Umkrystallisieren aus wenig Tetrachloräthan wird es vollständig rein erhalten.[1])

[1]) Auch die Salpetersäurelauge von der Darstellung des *Dichlorsalpetersäurechinitrols* (vgl. oben) läßt sich noch auf das *Salpeter-*

Digitized by Google

Das *5-Chlor-2-salpetersäurechinon* krystallisiert in derben gelben Krystallen vom Schmelzp. 117—118°; in Alkohol, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Benzin, namentlich in den leicht flüchtigen Anteilen. Auch in heißem Wasser löst es sich, augenscheinlich unter Zersetzung, denn beim Erkalten tritt nur Trübung und Abscheidung einer klebrigen Substanz ein.

I. 0,1454 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 19° und 738 mm Druck.
II. 0,1208 g „ 0,0784 AgCl.

	Ber. für $C_7H_6O_5NCl$	Gef. I	Gef. II
N	6,38	6.24	—
Cl	16,15	—	16,06

Soda und Alkali lösen das *Salpetersäurechinon* mit dunkler Farbe, auf Zusatz von Säure scheidet sich nichts ab. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat tritt Schwärzung ein, eine Acetylverbindung entsteht nicht. Eigenartig und schwer verständlich ist das Verhalten gegen Zinnchlorür. Trägt man das *Salpetersäurechinon* bei gewöhnlicher Temperatur in die Zinnchlorürlösung ein, so erhält man in normaler Weise ein *Chloro-dioxytoluol*. Läßt man die Einwirkung von Zinnchlorür bei Gegenwart von konz. Salzsäure vor sich gehen, so entsteht nicht das erwartete *Aminochlormonooxyderivat*, sondern ein *Aminochlordioxytoluol*, unter gewissen Bedingungen sogar die entsprechende *Nitrochlordioxyverbindung*.

Konz. Salzsäure selbst ist dagegen ohne Einwirkung auf das *Salpetersäurechinon*; auch bei 100° bleibt es unverändert.

Die Bildung der *Aminochlordioxyverbindung*, bzw. des entsprechenden *Nitroderivats* beruht auf einer Verschiebung der Nitrogruppe; die Konstitution der erhaltenen Ver-

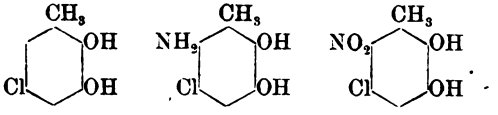
säurechinon verarbeiten. Man verdünnt ausreichend mit Wasser, schüttelt mit Chloroform aus und destilliert das Chloroform im luftverdünnten Raume ab. Der ölige Rückstand wird in Tetrachloräthan gelöst und die Lösung gekocht, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten wird mit Petroläther ausgefällt und das Abgeschiedene umkrystallisiert.

Digitized by Google

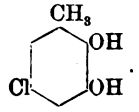
bindungen hat sich feststellen lassen (vgl. die Einleitung und das folgende Kapitel).

Einwirkung von Zinnchlorür auf 5-Chlor-2-salpetersäure-toluochinon.

Wie schon erwähnt wurde, bilden sich bei der Reduktion des Chlorsalpetersäuretoluchinons mit Zinnchlorür je nach den Bedingungen drei verschiedene Verbindungen, ein *Chlordioxytoluol*, ein *Amidochlordioxytoluol* und ein *Nitrochlordioxytoluol*, denen die folgenden Formeln zukommen (vgl. hierüber die Einleitung).



Unter Umständen erhält man die drei Derivate nebeneinander, doch ist es uns nicht gelungen, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen das *Nitroderivat* entsteht; man ist hier auf den Zufall angewiesen.

5-Chlor-o-dioxytoluol,  .

Man trägt 2 g Salpetersäurechinon in 20—25 ccm Zinnchlorürlösung ein: es geht unter Erwärmen in Lösung, und nach und nach scheiden sich beim Stehen weiße Nadeln ab. Nach 3—4 Tagen wird abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nicht gut, doch läßt sich aus der Zinnchlorürlauge durch Ausschütteln mit Chloroform noch eine kleine Menge gewinnen.

Das *Chlordioxytoluol* krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzp. 89°; an der Luft oxydiert es sich leicht und nimmt eine schmutziggraue Farbe an. In Alkohol, Eisessig, heißem Wasser ist es leicht löslich, schwerer in Benzin.

0,1208 g gaben 0,1092 AgCl.

	Ber. für $C_7H_7O_2Cl$	Gef.
Cl	22,37	22,36

Digitized by Google

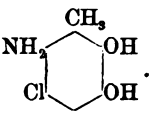
In Alkali löst sich die *Dioxyverbindung* farblos auf, die Lösung wird aber rasch blau und zuletzt fast schwarz. Von Salpetersäure wird sie zu einem roten *o-Chinon* oxydiert, das noch nicht untersucht werden konnte.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefesäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Weiße Nädelchen, bei 65—66° unter vorheriger Sinterung schmelzend, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0,1468 g gaben 0,0910 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_4Cl$	Gef.
Cl	15,06	15,33

6-Amido-5-chlor-o-dioxytoluol,



5 g Chlorsalpetersäuretoluchinon werden mit 50 ccm konz. Salzsäure gut verrieben und ohne zu kühlen die erforderliche Menge Zinnchlorürlösung (40—50 ccm) zugesetzt. Es tritt starke Erwärmung ein, das Salpetersäurechinon geht allmählich in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich die Aminoverbindung als salzsaures Salz ab. Man läßt längere Zeit stehen, saugt ab, wäscht mit Salzsäure aus und reinigt durch Lösen in kaltem Wasser und Ausfällen mit konz. Salzsäure. Ausbeute 3—3,5 g.[1])

Die *freie Base* läßt sich mit Hilfe von Natriumacetat abscheiden, man erhält weiße Blättchen, die unscharf zwischen 150—160° schmelzen, wenig beständig sind, bald grau und schließlich fast schwarz werden. In Soda und in Alkali löst sich die Base mit brauner Farbe, Salzsäure scheidet aus der Lösung braune Flocken aus.

Das *salzsaure Salz* krystallisiert in weißen Nadeln; in Wasser ist es leicht löslich, in Salzsäure schwer löslich.

0,1569 g gaben 0,2138 AgCl.
0,1657 g „ 0,2273 AgCl.

	Ber. für $C_7H_9O_2NCl_2$	Gef.	
Cl	33,77	33,71	33,93

[1]) Die Zinnchlorürlauge enthält kleine Mengen des oben beschriebenen normalen Reduktionsproduktes, des *Chlor-o-dioxytoluols*, welche sich mit Chloroform ausschütteln lassen.

Digitized by Google

Die wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid blauviolett und scheidet beim Erwärmen einen schwarzen Körper ab. Chlor führt in Eisessiglösung in ein Ketochlorid über, das bei der Reduktion ein *Monochlortrioxytoluol gibt* (vgl. unten).

Acetylverbindungen. Die Aminodioxyverbindung bildet zwei Acetylverbindungen, die normale *Triacetylverbindung* und eine *Tetraacetylverbindung,* Beide entstehen bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Triacetylverbindung. Man erhitzt das salzsaure Salz mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einige Zeit, aber nicht bis zum Sieden, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol um. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 183°. In Alkohol ziemlich löslich, in Eisessig leicht löslich.

0,1400 g gaben 0,0690 AgCl.

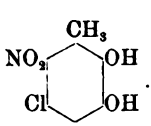
	Ber. für $C_{13}H_{14}O_5NCl$	Gef.
Cl	11,84	12,19

Tetraacetylverbindung. Das salzsaure Salz wird mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 135°, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Benzin.

I. 0,2056 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 21° und 746 mm Druck.
II. 0,1098 g „ 0,0465 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_6NCl$	Gef. I	Gef. II
N	4,10	4,13	—
Cl	10,38	—	10,48

6-Nitro-5-chlor-o-dioxytoluol,



5 g feingepulvertes Chlorsalpetersäuretoluchinon werden nach und nach in 50 ccm eisgekühlter Zinnchlorürlösung eingetragen und die Mischung unter häufigen Umrühren stehen gelassen. Nach etwa einer Stunde ist

Digitized by Google

Lösung eingetreten und die Nitroverbindung beginnt sich in kleinen gelben Nädelchen abzuscheiden. Man läßt noch 10—12 Stunden bei niedriger Temperatur stehen, saugt ab, wäscht mit Eiswasser nach und krystallisiert aus heißem Wasser um. Ausbeute etwa 1 g.

Das Filtrat enthält noch die beiden anderen Reduktionsprodukte: *Aminoverbindung* und *Chlordioxytoluol.* Es wird mit Chloroform ausgezogen und so 0,7—0,8 der Dioxyverbindung (Schmelzp. 89°) gewonnen. Dann sättigt man die Zinnlösung mit Salzsäuregas und läßt längere Zeit stehen, wobei sich das *Aminoderivat* als salzsaures Salz abscheidet. Ausbeute 1—1,1 g.

Auf diese Weise haben wir bei unseren ersten Versuchen die Nitroverbindung einigemal darstellen können, später erhielten wir unter anscheinend den gleichen Bedingungen immer nur die Aminoverbindung. Die Ursache dürfte in der Zinnchlorürlösung[1]) liegen; die zuerst benutzte hatte schon lange gestanden und enthielt wahrscheinlich Zinnchlorid. Wir haben dann die Bedingungen vielfach gewechselt, ohne günstige Erfolge erzielen zu können.

Das *6-Nitro-5-chlor-o-dioxytoluol* krystallisiert in gelben harten Nadeln und Prismen vom Schmelzp. 135°; außer in Benzin ist es in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; kaltes Wasser löst es nur wenig, heißes viel leichter.

0,1893 g gaben 0,1340 AgCl.

	Ber. für $C_7H_6O_4NCl$	Gef.
Cl	17,42	17,51

In Alkali löst sich die Nitroverbindung mit rotgelber Farbe; Zinnchlorür reduziert sie zu der oben beschriebenen Aminoverbindung. Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu einem, aus Benzin in orangeroten Nädelchen krystallisierenden, Chinon vom Schmelzp. 166°.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und etwas

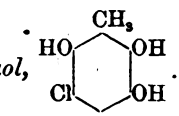
[1]) Durch Lösen von Zinn in konz. Salzsäure dargestellt, 1 ccm = 0,25 Sn.

Digitized by Google

Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße glänzende Blättchen vom Schmelzp. 148°, leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol.

0,1755 g gaben 0,0881 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_6NCl$	Gef.
Cl	12,33	12,42



5-Chlor-2,3,6-trioxytoluol,

Aus dem 6-Amino-5-chlor-o-dioxytoluol durch Überführen in ein Ketochlorid und Reduktion desselben dargestellt.

Man verteilt 5 g salzsaure Aminoverbindung in 25 ccm Eisessig, setzt 4 ccm konz. Salzsäure zu und leitet Chlor bis zur Sättigung ein. Nach 5—6 Stunden wird vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltriert, Chlor und Eisessig abdunsten gelassen, das zurückbleibende gelbe Ketochlorid in wenig heißem Alkohol gelöst und Zinnchlorürlösung im Überschuß zugesetzt. Es tritt starke Erwärmung ein, und beim Erkalten scheidet sich das Reduktionsprodukt in voluminösen Nadeln ab. Man läßt einige Zeit stehen, saugt ab und wäscht mit konz. Salzsäure nach. Ausbeute 2,5—3 g. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol um oder man löst in wenig Wasser und setzt konz. Salzsäure zu.

Das *5-Chlor-2,3,6-trioxytoluol* krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzp. 175°; es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, heißem Wasser, schwer löslich in Benzol.

0,1282 g gaben 0,1051 AgCl.

	Ber. für $C_7H_7O_3Cl$	Gef.
Cl	20,32	20,27

Alkali löst die Verbindung mit gelber Farbe, die rasch dunkler wird, Salpetersäure oxydiert sie zu einem Oxychinon (vgl. unten); mit Chlor in Eisessiglösung behandelt, entsteht ein Ketochlorid, welches bei der Reduktion wieder die ursprüngliche Verbindung gibt.[1])

[1]) Vgl. hierüber die Einleitung.

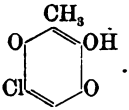
Digitized by Google

Triacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 95°, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1550 g gaben 0,0732 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_6Cl$	Gef.
Cl	11,80	11,68

5-Chlor-2-oxy-p-toluchinon,



Das Chlortrioxyderivat wird mit verdünnter Salpetersäure (1,15 spez. Gew.) angerieben und dann vorsichtig konz. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) zugesetzt. Die Oxydation tritt rasch ein, man saugt sofort ab, wäscht erst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser und krystallisiert aus Benzin um.

Hellrote Nädelchen vom Schmelzp. 160°, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer löslich in Benzin. Alkali löst mit grünlicher Farbe, beim Ansäuern tritt Entfärbung ein.

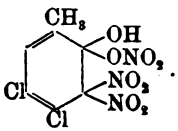
0,1503 g gaben 0,1260 AgCl.

	Ber. für $C_7H_5O_3Cl$	Gef.
Cl	20,56	20,74

Einwirkung von o-Phenylendiamin. Mit o-Phenylendiamin gibt das Chloroxytoluchinon ein hellrotes, krystallinisches Eurhodol, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist; in Alkali löst es sich ohne Veränderung.

V. Salpetersäurechinitrol aus 4,5-Dichlor-o-kresol und Umwandlungsprodukte.

4,5-Dichlor-3-nitro-o-kresolsalpetersäurechinitrol,



Digitized by Google

Man trägt 5 g 4,5-Dichlor-o-kresol in kleinen Anteilen unter gutem Umrühren in 10 ccm eisgekühlte Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) ein; unter Rotfärbung findet langsam Lösung statt. Wenn etwa die Hälfte des Dichlorderivats eingetragen ist, beginnt das Reaktionsprodukt sich in derben, weißlichen Krystallen auszuscheiden, und gegen Ende des Eintragens hat sich ein dicker Krystallbrei gebildet. Man läßt unter öfterem Rühren 12 Sunden stehen, saugt auf Asbest ab und wäscht erst mit starker Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), dann mit verdünnter Säure aus. Die Ausbeute beträgt etwa 7 g. Zur Reinigung wird es in trocknem Äther gelöst und durch Zusatz von Benzin zum Auskrystallisieren gebracht.

Das *Dichlornitrosalpetersäurechinitrol* krystallisiert in dicken weißen Nadeln, welche bei 110° unter starker Gasentwicklung schmelzen; in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich, in Benzin schwer löslich. Beim Aufbewahren zersetzt es sich.

I. 0,2092 g gaben 24,2 ccm Stickgas bei 20° und 736 mm Druck.
II. 0,1488 g „ 0,1326 AgCl.

	Ber. für $C_7H_5O_8N_3Cl_2$	Gef. I	Gef. II
N	12,74	12,89	—
Cl	21,49	—	22,04

Im Verhalten gleicht die Verbindung den beiden oben beschriebenen Salpetersäurechinitrolen. In Alkali löst sie sich mit brauner Farbe unter Entwicklung eines eigenartigen Geruches, auch in Soda ist sie löslich. Säuren bewirken in diesen Lösungen keine Fällung. Mit Anilin in Berührung tritt heftige Reaktion ein. In methylalkoholischer Lösung wird sie von Zinnchlorür zum *4,5-Dichlor-3-nitro-o-kresol* reduziert (vgl. unten). Beim Kochen mit Tetrachloräthan entsteht unter Entwicklung nitroser Gase ein *Dichlorsalpetersäurechinon*, identisch mit dem aus dem *3,4,5-Trichlorsalpetersäurechinitrol* erhaltenen (vgl. oben).

Einwirkung von Zinnchlorür. Überführung in 4,5-Di-

Digitized by Google

chlor-3-nitro-o-kresol. Man löst 2 g Salpetersäurechinitrol in 20 ccm Methylalkohol, kühlt mit Eis und setzt 8 ccm eiskalte Zinnchlorürlösung zu, fällt die entstandene Nitroverbindung mit Eisstückchen aus und krystallisiert aus verdünnter Essigsäure oder Benzin um. Die erhaltene Verbindung bildet flache gelbe Nadeln vom Schmelzp. 69°, sie ist identisch mit dem aus dem *3,4,5-Trichlorsalpetersäurechinitrol* erhaltenen *Dichlornitro-o-kresol*; auch durch direktes Nitrieren des *4,5-Dichlor-o-kresols* in Eisessiglösung läßt sie sich darstellen. Um ganz sicher zu gehen, haben wir sie in die *Aminoverbindung* und weiter in das *3,4,5-Trichlor-o-dioxytoluol* übergeführt und vollständige Übereinstimmung mit dem aus der Trichlorreihe dargestellten gefunden.

Überführung in 4,5-Dichlor-o-kresolsalpetersäurechinon. 4 g Salpetersäurechinitrol werden mit 8 ccm Tetrachloräthan so lange gekocht, als noch nitrose Gase entweichen, dann erkalten gelassen und Benzin zugesetzt. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol um.

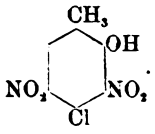
Die so dargestellte Verbindung bildete gelbe Nadeln vom Schmelzp. 144°; sie ist identisch mit dem *Salpetersäurechinon*, welches bei der Zersetzung des *3,4,5-Trichlor-o-kresolsalpetersäurechinitrols* entsteht.[1]) Eine Mischprobe beider Substanzen ergab beim Schmelzen keine Depression und die durch Reduktion aus den beiden Salpetersäurechinonen dargestellten *Dichlor-o-kresole* stimmten in allen Eigenschaften vollständig überein.

VI. Einwirkung von Salpetersäure auf 4- und auf 6-Chlor-o-kresol.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, gibt das *4-Chlor-* und das *6-Chlor-o-kresol* bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure kein *Salpetersäurechinitrol*; unter ganz gleichen Bedingungen entstehen lediglich *Dinitroderivate*, über deren Konstitution kein Zweifel aufkommen kann.

[1]) Gef. N 5,74, Cl 27,88; ber. N 5,52, Cl 27,92.

Digitized by Google

3,5-Dinitro-4-chlor-o-kresol, 

Man trägt in kleinen Anteilen 5 g 4-Chlor-o-kresol in 15 ccm Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) ein, welche auf 0° abgekühlt ist. Die Einwirkung ist heftig, es scheidet sich zunächst ein rotes Öl ab, das aber beim Rühren wieder in Lösung geht. Man läßt einige Zeit stehen, verdünnt mit etwas Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., dann mit Säure von 1,15 spez. Gew., saugt die Dinitroverbindung ab, wäscht erst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser aus und krystallisiert aus Benzin um.

Das *3,5-Dinitro-4-chlor-o-kresol* krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzp. 146°. In Alkohol, Eisessig und Benzol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Benzin. Alkali, Soda und Ammoniak lösen mit gelber Farbe.

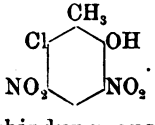
0,2039 g gaben 0,1266 AgCl.

	Ber. für $C_7H_5O_5N_2Cl$	Gef.
Cl	15,24	15,36

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 109—110°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

0,1911 g gaben 17,6 ccm Stickgas bei 17° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_7O_6N_2Cl$	Gef.
N	10,21	10,37

3,5-Dinitro-6-chlor-o-kresol, 

Die Darstellung der Dinitroverbindung aus 6-Chlor-o-kresol[1]) geschieht in derselben Weise wie bei dem

[1]) Beim Nitrieren in Eisessiglösung entstehen nebeneinander die *3-Nitro-* und die *5-Nitroverbindung.* [Nölting, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1019 (1904)].

Digitized by Google

4-Chlor-o-kresol. Zur Reinigung krystallisiert man aus verdünntem Alkohol oder Benzin um.

Das *3,5-Dinitro-6-chlor-o-kresol* bildet lange gelbe Nadeln vom Schmelzp. 82—83°, in Alkohol, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, weniger in Benzin. Verdünntes Alkali, Soda und Ammoniak lösen mit gelber Farbe, bei stärkerer Konzentration scheiden sich die betreffenden Salze aus.

I. 0,3358 g gaben 36 ccm Stickgas bei 15° und 745 mm Druck.
II. 0,1982 g „ 0,1219 AgCl.

	Ber. für $C_7H_5O_5N_2Cl$	Gef. I	Gef. II
N	12,07	12,29	—
Cl	15,24	—	15,21

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 95°; leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

I. 0,1572 g gaben 14 ccm Stickgas bei 17° und 737 mm Druck.
II. 0,2296 g „ 0,1200 AgCl.

	Ber. für $C_9H_7O_6N_2Cl$	Gef. I	Gef. II
N	10,21	10,03	—
Cl	12,91	—	12,93

Abgeschlossen: März 1916.

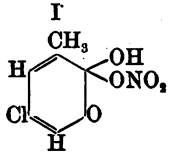
Digitized by Google

II. Über Chlortrioxytoluole aus 6-Nitro-o-kresol und 4-Nitro-o-kresol;

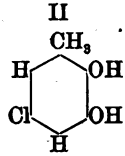
von *Th. Zincke* und *Grete Schürmann.*

Wie die in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Versuche von Zincke und Preiß ergeben haben, zeigt das aus *3,5-Dichlor-o-kresol* dargestellte *3-Chlor-2-salpetersäure-o-toluchinon* (I) bei der Reduktion mit Zinnchlorür ein eigenartiges Verhalten. Unter gewissen Bedingungen entsteht als Hauptprodukt nicht das normale Produkt, das *5-Chlor-2,3-dioxytoluol* (II), sondern ein *Aminochlordioxytoluol*, für das zwei Formeln (III und IV) in Betracht kommen; welche Formel die richtige ist, hat sich auf Grund der früheren Versuche nicht entscheiden lassen.

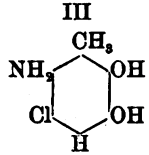
I



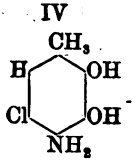
II



III



IV

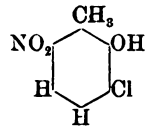


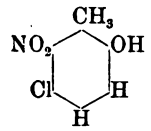
Wir haben nun versucht, von dem *6-Nitro-* und dem *4-Nitro-o-kresol* ausgehend, die Konstitution der fraglichen Aminoverbindung festzustellen. Es ist uns das auch gelungen; viel leichter als wir ursprünglich erwarten durften. Aus dem *6-Nitro-o-kresol* haben wir ein *Ketochlorid* $C_6(CH_3)Cl_5O_3$ darstellen können, das bei der Reduktion ein *Chlortrioxytoluol* gegeben hat, identisch mit dem von Zincke und Preiß aus dem *Aminochlordioxytoluol* (III oder IV) erhaltenen. Umgekehrt hat sich das von Zincke und Preiß dargestellte *Chlortrioxytoluol* durch Behandeln mit Chlor in das aus dem *6-Nitro-o-kresol* gewonnene *Ketochlorid* überführen lassen. Damit ist die Konstitution der *Aminoverbindung* festgelegt, sie muß der Formel III entsprechen; die Aminogruppe tritt bei der Reduktion des *Salpetersäurechinons* (I) an Stelle 6 nicht an 4. Tat-

Digitized by Google

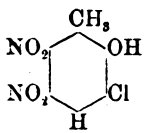
sächlich ist auch das aus dem *4-Nitro-o-kresol* dargestellte Ketochlorid $C_6(CH_3)Cl_5O_3$ verschieden von dem aus dem *Chlortrioxytoluol* erhaltenen.

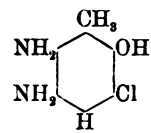
Der Gang der Untersuchung ist kurz folgender: Das *6-Nitro-o-kresol* wurde mit der berechneten Menge Chlor in ein *Monochlorderivat* übergeführt, für welches, wie leicht ersichtlich, zwei Formeln in Betracht kommen (V und VI).

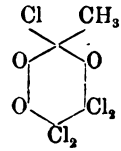
V 

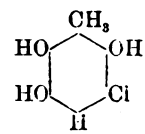
VI 

Von konz. Salpetersäure wird dieses Monochlorderivat in eine *Dinitroverbindung*[1]) übergeführt, welche bei der Reduktion ein *Diaminoderivat* liefert, das mit Phenanthrenchinon ein gut charakterisiertes *Azin* gibt. Die Aminogruppen und damit auch die Nitrogruppen stehen also benachbart an 5 und 6 (Formel VII und VIII), und das *Monochlorderivat* muß demnach der Formel V entsprechen.

VII 

VIII 

IX 

X 

Das *Diaminoderivat* (VIII) wurde durch Chlorieren in Eisessiglösung in das oben erwähnte *Ketochlorid* übergeführt und dieses mit Zinnchlorür reduziert, wobei wir das von Zincke und Preiß beschriebene *Chlortrioxytoluol* (X) erhielten.

Dieses Resultat war insofern ein unerwartetes, als ein *Ketochlorid* von der Zusammensetzung: $C_6(CH_3)Cl_5O$ nur der Formel IX entsprechen kann, eine andere Konstitutionsformel ist unserer Meinung nach ausgeschlossen. Ein derartiges *Ketochlorid* sollte aber bei der Reduktion

[1]) Die Bildung eines Salpetersäurechinitrols haben wir nicht beobachten können. (Vgl. die vorhergehende Abhandlung.)

Digitized by Google

mit Zinnchlorür in *Dichlortrioxytoluol* übergehen. Wir haben die Versuche mehrfach wiederholt, auch mit einem *Ketochlorid*, welches durch Chlorieren von *Chlortrioxytoluol* erhalten worden war; immer entstand die Monochlorverbindung. Das Zinnchlorür bewirkt hier also eine weitgehende Reduktion, Chlor wird durch Wasserstoff ersetzt. Es ist das um so merkwürdiger, als das aus *4-Nitro-o-kresol* dargestellte *isomere Ketochlorid* (XV) bei der Reduktion das entsprechende *Dichlortrioxytoluol* (XVII) gibt (vgl. unten).

Ähnliche weitgehende Reduktionen durch Zinnchlorür sind übrigens schon mehrfach beobachtet worden, so hat der eine von uns[1]) aus einem *1,2,3-Triketo-4-dichlorderivat* des *Naphthalins* bei der Reduktion mit Zinnchlorür *1,2,3-Trioxynaphthalin* (Naphthopyrogallol) erhalten. Weiter gibt das *1,4-Dibrom-2,3-dioxynaphthalin* beim Behandeln mit Zinnchlorür alles Brom ab und geht in *2,3-Dioxynaphthalin* über, ähnlich verhält sich das *1,4,6,7-Tetrabrom-2,3-dioxynaphthalin*, es gibt bei der Reduktion *6,7-Dibrom-2,3-dioxynaphthalin.*[2])

In gleicher Weise ist das *4-Nitro-o-kresol* untersucht worden. Es wurde ebenfalls in ein *Monochlorderivat* übergeführt, für welches, je nachdem das Chlor in Ortho- oder in Parastellung zur OH-Gruppe tritt, zwei Formeln in Betracht kommen (XI und XII). Beim Behandeln mit Salpetersäure gibt das *Chlor-4-nitro-o-kresol* eine Dinitroverbindung[3]) und diese bei der Reduktion ein *Diaminoderivat*, welches mit Phenanthrenchinon unter Bildung eines *Azins* reagiert; die Nitrogruppen stehen also benachbart und je nach der Konstitution der Mononitroverbindung wird dem *Dinitroderivat* Formel XIII oder XIV zukommen.

---

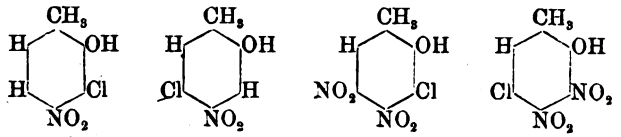
[1]) Zincke und Noack, diese Annalen 295, 6 (1897).

[2]) Zincke und Fries, diese Annalen 334, 349 (1904). Diese Bromderivate des 2,3-Dioxynaphthalins zeigen auch gegen Alkali und gegen Jodkalium ein abnormes Verhalten.

[3]) Ein Salpetersäurechinitrol entsteht auch hier nicht.

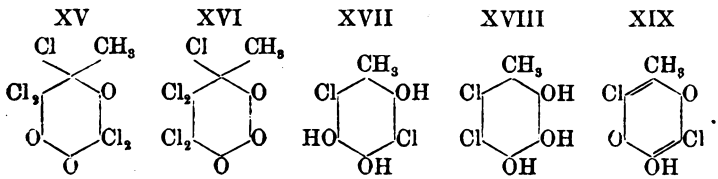
Digitized by Google

XI XII XIII XIV



Das *Diaminoderivat*, welches in seiner Konstitution dem Dinitroderivat entsprechen muß, gibt beim Chlorieren ein *Pentachlortriketon* $C_6(CH_3)Cl_5O_3$, das, im Gegensatz zu dem gleich zusammengesetzten Ketochlorid aus *6-Nitro-o-kresol*, bei der Reduktion ein *Dichlortrioxytoluol* liefert. Für beide Verbindungen kommen wieder je zwei Formeln in Betracht (XV bis XVIII)

XV XVI XVII XVIII XIX

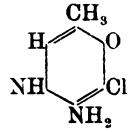
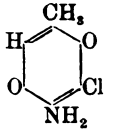
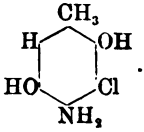


Eine Entscheidung ist hier schwer zu treffen, doch halten wir die Formel XVII für das *Dichlortrioxytoluol* für die richtige, dem *Ketochlorid* würde dann Formel XV zukommen, dem *Chlordinitroderivat* Formel XIII und der *Mononitroverbindung* Formel XI. Es ist zunächst das Verhalten des *Dichlortrioxytoluols* bei der Oxydation, was für unsere Ansicht spricht; beim Behandeln mit Salpetersäure geht es in ein *Dichloroxytoluchinon* über, das seiner Farbe nach ein *Paratoluchinonderivat* sein muß und der Formel XIX entspricht. Es erscheint, im Hinblick auf das Verhalten des *Pyrogallols*, wenig wahrscheinlich, daß ein *Trioxyderivat* mit benachbarten OH-Gruppen (XVIII) sich leicht zu einem *Oxychinon* wird oxydieren lassen. Auch für das *Chlor-4-nitro-o-kresol* ist unserer Meinung nach die Formel XI von vornherein die wahrscheinlichste; wie bei dem *6-Nitro-o-kresol* tritt das Chlor neben die OH-Gruppe und die zweite Nitrogruppe dann in Parastellung zu dieser Gruppe.

Das *Diaminochlor-o-kresol* (entspr. XIII) zeichnet sich,

Digitized by Google

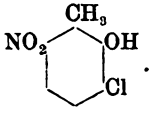
im Gegensatz zu der isomeren 5,6,3-Verbindung, noch dadurch aus, daß es leicht in zwei charakteristische chinoide Verbindungen übergeführt werden kann. In alkalischer Lösung oxydiert es sich an der Luft rasch zu einem alkaliunlöslichen Körper von der Zusammensetzung $C_7H_7ON_2Cl$, welcher ein *Imidchinon* sein dürfte, entsprechend der Formel XX; beim Behandeln mit Zinnchlorür geht er wieder in das Ausgangsmaterial, in das *Diaminochlorderivat* über.

XX  XXI  XXII  .

Die zweite Verbindung entsteht aus dem *Diaminochlorderivat* durch Oxydation mit Eisenchlorid, sie hat die Zusammensetzung $C_7H_6O_2NCl$ und ist in Alkali nicht löslich, wir fassen sie als ein *p-Chinonderivat* auf, entsprechend der Formel XXI. Eine Acetylverbindung hat aus ihr nicht erhalten werden können; durch Reduktion mit Zinnchlorür geht sie in die zugehörige *Dioxyverbindung* (XXII) über, die sich leicht wieder zum Chinon oxydiert.

Experimenteller Teil.

6-Nitro-o-kresol und Umwandlungsprodukte.

6-Nitro-3-chlor-o-kresol,  .

Man verteilt 10 g 6-Nitro-o-kresol[1]) in 90—100 ccm Chloroform und leitet, ohne zu kühlen, die berechnete Menge Chlor ein, läßt kurze Zeit stehen, filtriert von etwa Ungelöstem ab und verdunstet das Chloroform. Der Rückstand, welcher in der Regel kleine Mengen eines Ketochlorids enthält, wird in Eisessig gelöst, etwas kon-

[1]) Das 6-Nitro-o-kresol wurde aus 6-Nitro-o-toluidin nach der von Nölting gegebenen Vorschrift dargestellt. [Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1020 (1904).]

Digitized by Google

zentrierte Jodkaliumlösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und dann mit Wasser gefällt. Zur Reinigung krystallisiert man aus heißem Wasser um oder löst in wenig Äther, setzt Benzin zu und läßt etwas abdunsten.

Das *6-Nitro-3-chlor-o-kresol* krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen, feinen, seideglänzenden Nadeln, aus Benzin in dicken Nadeln, die schwach gelbstichig sind. Es schmilzt bei 79°, ist in Eisessig, in Alkohol und in Äther leicht löslich, weniger in Benzin, schwer in Wasser. In verdünntem Alkali, in Soda und Ammoniak löst es sich mit gelber Farbe.

0,1748 g gaben 0,1316 AgCl.

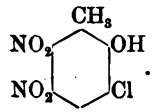
	Ber. für $C_9H_8O_3NCl$	Gef.
Cl	18,91	18,62

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 84°. Leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0,1502 g gaben 0,0935 AgCl.

	Ber. für $C_9H_8O_4NCl$	Gef.
Cl	15,44	15,43

5,6-Dinitro-3-chlor-o-kresol,



5 g 6,3-Nitrochlor-o-kresol werden unter gutem Umrühren nach und nach in kleinen Mengen in 15 ccm eisgekühlte Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) eingetragen. Schon während des Eintragens tritt Ausscheidung der Dinitroverbindung ein; man läßt unter Rühren noch etwa eine Viertelstunde stehen, setzt dann 7,5 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) zu und schließlich langsam und unter guter Kühlung soviel verdünnte Salpetersäure (1,15 spez. Gew.), als zur Ausfällung des Reaktionsproduktes nötig ist. Das Ausgeschiedene wird abgesaugt, mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Benzol-Benzin umkrystalli-

Digitized by Google

siert. Man löst zweckmäßig in wenig Benzol, setzt das gleiche Volumen Benzin zu und läßt stehen.

Das *5,6-Dinitro-3-chlor-o-kresol* krystallisiert in dicken, schwach gelbstichigen Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 134°, in Eisessig, Alkohol und Benzol ist es leicht löslich, schwerer in Benzin. Stark verdünntes Alkali, Soda und Ammoniak lösen mit intensiv gelber Farbe; bei Anwendung von n-Lösungen scheiden sich die betreffenden Salze aus.

I. 0,2854 g gaben 28,4 ccm Stickgas bei 14° und 743,5 mm Druck.
II. 0,1568 g „ 0,0963 AgCl.

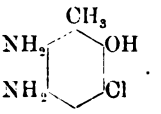
	Ber. für $C_7H_5O_5N_2Cl$	Gef. I	Gef. II
N	12,07	11,88	—
Cl	15,24	—	15,19

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 136°, in Alkohol und in Eisessig leicht löslich.

0,1479 g gaben 0,0766 AgCl.

	Ber. für $C_9H_7O_6N_2Cl$	Gef.
C	12,91	12,81

5,6-Diamino-3-chlor-o-kresol,



Die Dinitroverbindung wird in wenig Alkohol gelöst, die nötige Menge von Zinnchlorürlösung (auf 1 g 15 ccm, 0,25 Sn in 1 ccm enthaltend) auf einmal zugesetzt und im Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Wird die Reaktion zu heftig, so daß die Flüssigkeit ins Sieden gerät, so muß gekühlt werden. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des entstandenen salzsauren Salzes aus; man setzt ungefähr das gleiche Volum konz. Salzsäure zu und leitet Salzsäuregas ein, wodurch noch eine weitere Ausscheidung erfolgt. Das *salzsaure Salz* wird abgesaugt und mit Salzsäure ausgewaschen. Zur Reinigung schüttelt man es unter Zu-

Digitized by Google

satz von etwas Schwefelwasserstoffwasser mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser, filtriert die gesättigte Lösung und setzt sofort das gleiche Volum konz. Salzsäure zu; das *salzsaure Salz* scheidet sich in kleinen Nadeln ab, die mit Salzsäure ausgewaschen werden. Ausbeute 4,5 g aus 5 g Dinitroverbindung.

Die *freie Base*, aus dem salzsauren Salz durch Verreiben mit Natriumacetatlösung dargestellt, bildet farblose Nadeln, die bald bräunlich werden und sich oxydieren. Alkali scheidet aus dem salzsauren Salz zunächst die freie Base ab, die sich in überschüssigem Alkali fast farblos löst. Die Lösung färbt sich aber rasch und wird schließlich braunrot; beim Ansäuern scheidet sich ein dicker brauner Niederschlag aus. Auch Ammoniak fällt aus dem salzsaurem Salz die freie Base aus, beim Stehen tritt Lösung mit bräunlicher Farbe ein, die bald dunkler wird, während sich in geringer Menge ein fast schwarzer Niederschlag abscheidet; das Filtrat ist dunkelbraun und gibt mit Salzsäure einen dicken, braunroten Niederschlag. Mit Phenanthrenchinon bildet das *Diaminoderivat* ein charakteristisches *Azin*.

Das *salzsaure Salz*, auf die oben angegebene Weise dargestellt, bildet kleine, dicke, farblose Nadeln, die sich an der Luft rötlich färben. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich; die Lösung färbt sich beim Kochen braunrot, mit Eisenchlorid gibt sie einen schwarzvioletten amorphen Niederschlag. In Eisessiglösung mit Chlor behandelt, geht das *salzsaure Salz* in das unten beschriebene *Ketochlorid* über.

0,1596 g gaben 0,2761 AgCl.

	Ber. für $C_7H_{11}ON_2Cl_3$	Gef.
Cl	43,32	42,78

Triacetylverbindung. Aus dem salzsauren Salz mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 236°, in Eisessig und in Alkohol leicht löslich.

Digitized by Google

0,1190 g gaben 0,0562 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_4N_2Cl$	Gef.
Cl	11,87	11,71

Einwirkung von Phenanthrenchinon. Überführung in ein Azin: $C_{21}H_{13}ON_2Cl$. Man verteilt 1 g salzsaures Salz in 10 ccm Eisessig, setzt die zur Zersetzung des Salzes nötige Menge festes Natriumacetat zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Die so erhaltene Lösung wird in eine siedende Lösung von 1 g Phenanthrenchinon in 40 ccm Eisessig gegossen und noch einmal aufgekocht. Das *Azin* scheidet sich als dicker krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit Eisessig ausgewaschen wird. Zur Reinigung übergießt man mit Alkohol, bringt durch Alkali in Lösung, filtriert und fällt mit Eisessig aus.

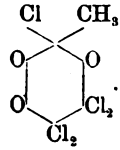
Das *Azin* bildet schwachgelbe feine Nädelchen vom Schmelzp. 261°, in Alkohol und in Eisessig ist es schwer löslich; konz. Schwefelsäure löst es mit rotvioletter Farbe.

0,1295 g gaben 0,0536 AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{13}ON_2Cl$	Gef.
Cl	10,29	10,24

Mit Alkali bildet das *Azin* gelbe Salze, welche sich in Wasser mit gelbroter Farbe lösen; in Alkali sind sie schwer löslich, leichter bei Gegenwart von Alkohol.

Pentachlor-2,5,6-triketohexahydrotoluol,



Man verteilt 5 g salzsaures 5,6-Diamino-3-chlor-o-kresol in 40 ccm Eisessig, setzt 5 ccm konz. Salzsäure zu und leitet so lange Chlor ein, bis die Lösung eine gelbe Farbe angenommen hat, das Diaminosalz verschwunden ist und sich reiner Salmiak abgeschieden hat. Man saugt ab, verdunstet den Eisessig möglichst weit, preßt den Rückstaud scharf aus, löst in leicht flüchtigem

Digitized by Google

Benzin (Petroläther), filtriert und läßt zur Krystallisation abdunsten.

Das *Ketochlorid* krystallisiert aus Petroläther in gut ausgebildeten gelben Tafeln vom Schmelzp. 68°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Die Lösung in Methylalkohol ist farblos, die in Eisessig und in Benzin gelb.

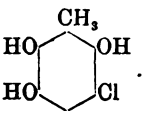
I. 0,1858 g gaben 0,1836 CO_2 und 0,0216 H_2O.
II. 0,1304 g „ 0,2992 AgCl.
III. 0,1453 g „ 0,3326 AgCl.

	Ber. für $C_7H_3O_3Cl_5$	Gef. I	II	III
C	26,90	26,91	—	—
H	0,97	1,29	—	—
Cl	56,76	—	56,73	56,60

Die Analysensubstanz rührte von verschiedenen Darstellungen her.

Alkali löst das *Ketochlorid* langsam, rasch tritt die Lösung bei Gegenwart von Alkohol ein, Salzsäure bewirkt in der alkalischen Lösung keine Fällung. Von Zinnchlorür wird das *Ketochlorid* zu einem Monochlorderivat, zu *3-Chlor-2,5,6-trioxytoluol* reduziert, nicht, wie man erwarten sollte, zu einem *Dichlorderivat.*

3-Chlor-2,5,6-trioxytoluol,



Das Pentachlortriketon wird mit wenig Wasser übergossen, Zinnchlorürlösung im Überschuß zugesetzt und erwärmt, bis das Ketochlorid in Lösung gegangen ist. Auf Zusatz von konz. Salzsäure scheidet sich die Trioxyverbindung aus, sie wird abgesaugt, mit Salzsäure ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Die Zinnlauge enthält noch Reduktionsprodukt, das durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden kann.

Weiße lange Nadeln vom Schmelzp. 175°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer löslich in Benzol. Alkali löst die Trioxyverbindung mit gelber Farbe, die

Digitized by Google

rasch dunkler wird. Salpetersäure oxydiert sie zu einem *Chloroxytoluchinon.*

I. 0,1319 g gaben 0,1081 AgCl.
II. 0,0991 g „ 0,0793 AgCl.

	Ber. für $C_7H_7O_3Cl$	Gef. I	Gef. II
Cl	20,27	19,82	19,78

Triacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße, bei 97° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

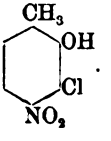
I. 0,1370 g gaben 0,0653 AgCl.
II. 0,1220 g „ 0,0565 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{13}O_6Cl$	Gef. I	Gef. II
Cl	11,80	11,79	12,00

Das auf die angegebene Weise aus *6-Nitro-o-kresol* dargestellte *3-Chlor-2,5,6-trioxytoluol* ist, wie genaue Vergleiche ergeben haben, identisch mit dem von Zincke und Preiß aus dem *Salpetersäurechinitrol* des *3,5-Dichlor-o-kresols* dargestellten *5-Chlor-2,3,6-trioxytoluol.*[1]) Der Schmelzpunkt der Acetylverbindung ist jetzt etwas höher gefunden, Mischproben ergaben aber beim Schmelzen keine Depression. Auch die Oxydationsprodukte beider Verbindungen zeigten vollständige Übereinstimmung.

4-Nitro-o-kresol und Umwandlungsprodukte.

4-Nitro-3-chlor-o-kresol,



10 g 4-Nitro-o-kresol[2]) werden in 100 ccm Chloroform verteilt, die Mischung etwas erwärmt und dann die

[1]) Vgl. die vorhergehende Mitteilung.

[2]) Aus 4-Nitro-o-toluidin dargestellt. [Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1020 (1904).].

Digitized by Google

berechnete Menge Chlor eingeleitet. Nach kurzem Stehen läßt man das Chloroform abdunsten, löst den Rückstand in Eisessig, setzt etwas Jodkaliumlösung zu und erhitzt, um etwa vorhandenes Ketochlorid zu reduzieren, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Benzin um. Die Ausbeute ist gut.

Das *4-Nitro-3-chlor-o-kresol* krystallisiert aus Benzin in schwach gelblichen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 74°, in Eisessig, Alkohol, Benzol ist es leicht löslich, weniger in Benzin, schwer löslich in Wasser. Verdünntes Alkali, Soda und Ammoniak lösen mit gelber Farbe.

0,1225 g gaben 0,0914 AgCl.

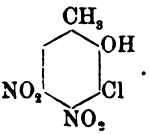
	Ber. für $C_7H_6O_3NCl$	Gef.
Cl	18,91	18,46

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Petroläther umkrystallisiert. Weiße Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 59°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, ziemlich leicht in Benzin.

0,1440 g gaben 0,0879 AgCl.

	Ber. für $C_9H_8O_4NCl$	Gef.
Cl	15,44	15,15

4,5-Dinitro-3-chlor-o-kresol,



Zur Darstellung der Dinitroverbindung aus 4,3-Nitrochlor-o-kresol verfährt man in derselben Weise wie bei der Darstellung des *5,6-Dinitro-3-chlor-o-kresols.* Auch die Reinigung geschieht wie dort angegeben.

Das *4,5-Dinitro-3-chlor-o-kresol* bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 139°; es ist leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, wenig in Benzol. Verdünntes Alkali, Soda und Ammoniak lösen mit gelber Farbe.

0,1923 g gaben 19,9 ccm Stickgas bei 13° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_5O_5N_2Cl$	Gef.
N	12,07	11,93

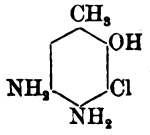
Digitized by Google

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 167°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0,0950 g gaben 0,0493 AgCl.

	Ber. für $C_9H_7O_6N_2Cl$	Gef.
Cl	12,91	12,83

4,5-Diamino-3-chlor-o-kresol,



Das salzsaure Salz der 4,5-Diaminoverbindung wird in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie das entsprechende 5,6-Diaminosalz. Die Ausbeute ist gut, die Reinigung leicht.

Die *freie Base* läßt sich aus dem salzsauren Salz durch Verreiben mit Natriumacetatlösung darstellen, sie scheidet sich in farblosen Nadeln ab, die sich rasch färben und schließlich braunviolett werden. Bei Gegenwart von Alkali, Soda und Ammonik oxydiert sich das Diaminoderivat zum Unterschied von der isomeren Verbindung in sehr charakteristischer Weise zu dem unten beschriebenen roten *Imidchinon*, während die Lösung, die noch ein anderes Oxydationsprodukt enthält, bräunlichgrün wird. Mit Phenanthrenchinon reagiert die Diaminoverbindung unter Bildung eines *Azins*.

Das *salzsaure Salz* krystallisiert in weißen Nadeln, welche sich leicht rötlich färben, in Wasser ist es leicht, in Salzsäure schwer löslich. Auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sich die wäßrige Lösung tief rot, und glänzend braunviolette Nadeln scheiden sich aus.

0,1131 g gaben 0,1966 AgCl.

	Ber. für $C_7H_{11}ON_2Cl_3$	Gef.
Cl	43,32	42,98

Triacetylverbindung. Aus dem salzsaurem Salz mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus

Digitized by Google

verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man muß längere Zeit stehen lassen, da die Abscheidung nur langsam erfolgt. Feine weiße Nadeln vom Schmelzp. 230°, leicht löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol.

0,1676 g gaben 0,0788 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_4N_2Cl$	Gef.
Cl	11,87	11,63

Einwirkung von Phenanthrenchinon. Überführung in ein Azin, $C_{21}H_{13}ON_2Cl$. Zur Darstellnng des Azins verfährt man in derselben Weise wie bei der Darstellung des isomeren Azins aus der 5,6-Diaminoverbindung. Zur Reinigung verteilt man das Rohprodukt in Alkohol, setzt tropfenweise Natronlauge zu, bis Lösung eingetreten ist, filtriert und säuert heiß mit Eisessig an.

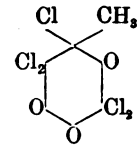
Das *Azin* bildet bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzp. 273°, in Eisessig und noch mehr in Alkohol ist es schwer löslich; konz. Schwefelsäure löst mit intensiv dunkelvioletter Farbe.

0,1277 g gaben 0,0541 AgCl.

	Ber. für $C_{21}H_{13}ON_2Cl$	Gef.
Cl	10,29	10,47

Die *Alkalisalze* des *Azins* sind gelb, in Wasser mit braunroter Farbe löslich; in verdünntem Alkali lösen sie sich schwer, leicht bei Gegenwart von Alkohol.

Pentachlor-2,4,5-triketohexahydrotoluol,



Das 2,4,5-Triketochlorid wird aus der 4,5-Diaminoverbindung in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie die isomere 2,5,6-Verbindung aus dem 5,6-Diaminoderivat (vgl. oben).

Das *Pentachlor-2,4,5-triketohexahydrotoluol* krystallisiert in großen, klaren, hellgelben Tafeln und Prismen vom Schmelzp. 78°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Die Krystalle bleiben beim Auf-

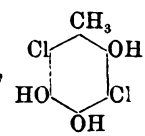
Digitized by Google

bewahren klar, werden aber beim Erwärmen trübe. In Methyl- und Äthylalkohol löst sich das *Ketochlorid* farblos, in Eisessig und Benzol dagegen mit gelber Farbe. Alkali löst es langsam, rasch bei Gegenwart von Alkohol, Salzsäure scheidet aus der Lösung nichts ab. Bei der Reduktion verhält sich das *Ketochlorid* normal, es entsteht das erwartete *Dichlortrioxytoluol.*

0,0938 g gaben 0,2163 AgCl.

	Ber. für $C_7H_5O_3Cl_5$	Gef.
Cl	56,76	57,02

3,6-Dichlor-2,4,5-trioxytoluol,



Aus dem Pentachlor-2,4,5-triketohexahydrotoluol in derselben Weise dargestellt wie das 3-Chlor-2,5,6-trioxytoluol aus dem Pentachlor-2,5,6-triketon. Zur Reinigung löst man zunächst in wenig Wasser, fällt mit konz. Salzsäure aus und krystallisiert dann erst aus Benzol um. Ausbeute gut.

Weiße, leicht rötlich werdende Nadeln vom Schmelzp. 155°, in Alkohol, Äther, Eisessig leicht löslich, auch in warmem Wasser löst sich die Verbindung leicht. Konz. Salzsäure scheidet sie wieder ab, in Benzol ist sie schwer löslich. Alkali und Soda lösen die Trioxyverbindung fast farblos, beim Stehen wird die Lösung bald gelbgrün und dann allmählich violett. Ammoniak löst ebenfalls, die Lösung wird rasch violett. Salpetersäure oxydiert zu einem *Dichloroxytoluchinon.*

0,1836 g gaben 0,2493 AgCl.

	Ber. für $C_7H_6O_3Cl_2$	Gef.
Cl	33,93	33,60

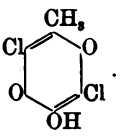
Triacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 151°, in Alkohol und in Eisessig ziemlich löslich.

Digitized by Google

0,1531 g gaben 0,1203 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_6Cl_2$	Gef.
Cl	21,16	21,05

3,6-Dichlor-4-oxytoluchinon,



Das 3,6-Dichlor-2,4,5-trioxytoluol wird mit verdünnter Salpetersäure (1,15 spez. Gew.) angerieben und dann tropfenweise konzentrierte Säure (1,4 spez. Gew.) zugesetzt. Es tritt Braunfärbung und unter Aufschäumen kräftige Oxydation ein. Man setzt so lange konz. Salpetersäure zu, als noch Farbaufhellung des entstandenen Oxydationsproduktes bemerkbar ist. Dann wird verdünnte Salpetersäure zugesetzt, abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nur gering.

Das *Dichloroxytoluchinon* ist in Alkohol, Eisesig und Benzol ziemlich löslich, namentlich in der Wärme. Aus Benzol krystallisiert es in langen roten Nadeln vom Schmelzp. 157°, welche beim Liegen, rascher beim Erwärmen, Benzol abgeben und gelb werden. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig wird das Lösungsmittel aufgenommen. In heißem Wasser löst sich das *Oxychinon* mit braunroter Farbe, auf Zusatz von Salzsäure wird die Lösung hellrot. Alkali löst mit blauvioletter, später bräunlichgelber Farbe; durch Salzsäure entsteht in der Lösung keine Abscheidung. Verdünnte Sodalösung löst mit tiefvioletter Farbe; bei Anwendung von 2n-Lösung scheidet sich das Natriumsalz in dunkelvioletten Nadeln aus.

0,1481 g gaben 0,2034 AgCl.

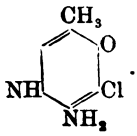
	Ber. für $C_7H_4O_3Cl_2$	Gef.
Cl	34,25	33,96

Einwirkung von o-Phenylendiamin. Überführung in ein Eurhodol. In alkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Rote Nadeln vom Schmelzpunkt

Digitized by Google

240°, in Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer in Benzol.

Imidchinon aus 4,5-Diamido-3-chlor-o-kresol,



Man übergießt 4 g salzsaures 4,5-Diamino-3-chlor-o-kresol mit 100 ccm Wasser und setzt so viel 2 n-Sodalösung zu, daß stark alkalische Reaktion eintritt (40 bis 50 ccm). Die Lösung wird in einer flachen Schale der Einwirkung der Luft ausgesetzt, die Oxydation tritt rasch ein, das Imidchinon scheidet sich aus, und die Lösung wird blaugrün. Man läßt unter gelegentlichem Umrühren so lange stehen, als noch Oxydation stattfindet, saugt das Ausgeschiedene ab[1]) und krystallisiert aus Alkohol um.

Das *Imidchinon* bildet rote Nadeln, welche gegen 160° anfangen sich zu schwärzen und bei 175—177° unter starkem Aufschäumen schmelzen. In heißem Alkohol ist es ziemlich löslich, weniger in kaltem, Eissesig löst es leicht mit dunkelroter Farbe.

I. 0,1547 g gaben 22,7 ccm Stickgas bei 17° und 740 mm Druck.
II. 0,0966 g „ 0,0813 AgCl.

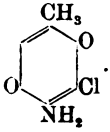
	Ber. für $C_7H_7ON_2Cl$	Gef. I	Gef. II
N	16,46	16,57	—
Cl	20,81	—	20,78

Die Verbindung hat basische Eigenschaften, mit Salzsäure bildet sie ein in roten Blättchen krystallisierendes Salz, in konz. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefblauer Farbe. Wäßriges Alkali wirkt kaum lösend, alkoholisches löst mit kirschroter Farbe, beim Kochen wird die Lösung braun und Ammoniak entweicht. Zinn-

[1]) In dem alkalischen Filtrat entsteht auf Zusatz von Salzsäure in geringer Menge ein dunkler Niederschlag, der nach dem Trocknen ein schwarzblaues amorphes Pulver bildet; näher untersucht ist der Körper nicht.

Digitized by Google

chlorür reduziert das Imidchinon wieder zum *Diamino-chlor-o-kresol.* Mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure hat sich eine Acetylverbindung nicht erhalten lassen.

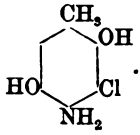
3,4-Chloramino-p-toluchinon, 

Man löst 1 Tl. salzsaures Diaminochlor-o-kresol in 5 Tln. Wasser und setzt 25 Tle. n-Eisenchloridlösung zu. Die Lösung färbt sich tiefrot und das Oxydationsprodukt scheidet sich allmählich in feinen Nädelchen ab. Es wird abgesaugt und aus heißem Wasser oder aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist gut.

Das *Chloramino-p-toluchinon* bildet glänzende, schön dunkelrote Nädelchen, es schmilzt unter Sintern und Dunkelfärbung bei etwa 142°. In Alkohol, Benzol und Eisessig löst es sich ziemlich leicht mit orangeroter Farbe; auch in heißem Wasser ist es löslich, weniger in kaltem, Salzsäure löst es leicht mit bläulichroter Farbe.

I. 0,1838 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 17° und 749 mm Druck.
II. 0,1700 g „ 0,1410 AgCl.

	Ber. für $C_7H_6O_2NCl$	Gef. I	Gef. II
N	8,18	7,73	—
Cl	20,67	—	20,51

3-Chlor-2,5-dioxy-4-aminotoluol (3,4-Chloramidotoluhydrochinon), 

Das eben beschriebene Chinon wird mit Zinnchlorür kalt angerieben; auf 1 g Chinon wendet man 5 ccm Lösung (1 ccm = 0,25 Sn) an, setzt nach beendeter Reduktion Salzsäure zu und saugt ab. Zur Reinigung wird das salzsaure Salz in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von konz. Salzsäure wieder abgeschieden.

Digitized by Google

Das *salzsaure Salz* bildet helle, glänzende Blättchen, in Wasser ist es leicht löslich, in Salzsäure schwer löslich.

0,1383 g gaben 0,1886 AgCl.

	Ber. für $C_7H_9O_2NCl_2$	Gef.
Cl	33,76	33,74

Die *freie Base*, aus dem salzsauren Salz mit Natriumacetat abgeschieden, bildet weiße glänzende Nädelchen, welche sich an der Luft wieder zum Chinon oxydieren. Alkali und Soda lösen die freie Base; die Lösungen bräunen sich rasch und geben dann auf Zusatz von Salzsäure einen braunen amorphen Niederschlag.

Triacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Feine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 185°, leicht löslich in Eisessig und in Alkohol.

I. 0,1518 g gaben 0,0733 AgCl.
II. 0,1184 g „ 0,0571 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_5NCl$	Gef. I	Gef. II
Cl	11,83	11,95	11,93

Abgeschlossen: November 1916.

Digitized by Google

Über Ringveränderungen bei der Wasserabspaltung aus alicyclischen Alkoholen;

von *Hans Meerwein.*

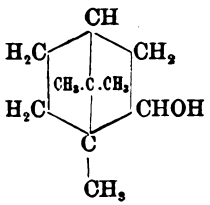
[Vierte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.][1])

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

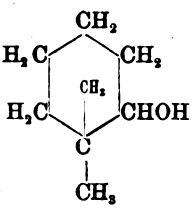
(Eingelaufen am 10. Juni 1918.)

Die vorliegende Abhandlung bildet eine Ergänzung der vor einiger Zeit von mir veröffentlichten Untersuchung über den Reaktionsmechanismus der Umwandlung von Borneol in Camphen.[2]) In derselben konnte ich nachweisen, daß die bei dieser Reaktion beobachtete intramolekulare Atomverschiebung, insbesondere die hierbei auftretende höchst auffallende Änderung des gesamten Ringsystems nicht auf das bicyclische Borneol und die ihm nahestehenden Verbindungen beschränkt ist, sondern sich in gleicher Weise auch bei der Wasserabspaltung aus ähnlich gebauten monocyclischen Alkoholen vollzieht.

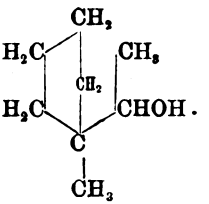
Die beiden einfachsten, dem Borneol strukturell ähnlichen monocyclischen Alkohole, in die sich das bicyclische Borneol gewissermaßen auflösen läßt, sind das *2,2-Dimethylcyclohexanol-1* und das *1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan*:



Borneol



2,2-Dimethylcyclohexanol-1



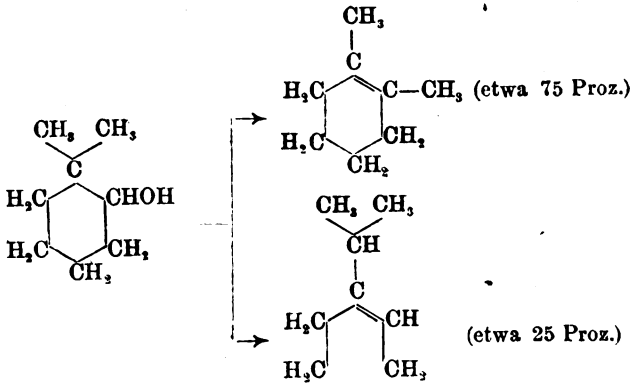
1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan

[1]) Frühere Abhandlungen siehe diese Annalen **376**, 152 (1910); **396**, 200 (1913); **405**, 129 (1914).

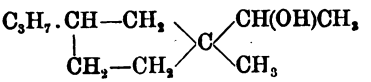
[2]) Diese Annalen **405**, 129 (1914).

Digitized by Google

Bei der damaligen Untersuchung war mir nur die Darstellung des ersten dieser beiden Alkohole, des 2,2-Dimethylcyclohexanols-1 gelungen. Die bei der Wasserabspaltung aus diesem Alkohol erhaltenen Resultate entsprachen insofern den Erwartungen, als ähnlich wie beim Borneol nicht das normale Dehydratationsprodukt das 1,1-Dimethyl-Δ^2-cyclohexen erhalten wurde. Es entstanden vielmehr nebeneinander teils unter Wanderung einer Methylgruppe das 1,2-*Dimethyl-Δ^1-cyclohexen*, teils unter Umwandlung des sechsgliedrigen Ringes in den fünfgliedrigen das *Δ^1-Isopropylcyclopenten*:



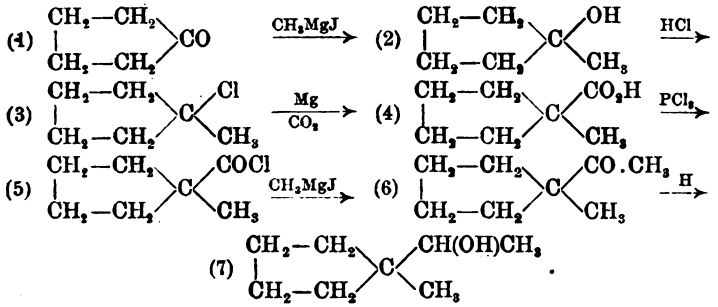
Den zweiten dem Borneol ähnlich gebauten monocyclischen Alkohol, das 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan, konnte ich bei meinen früheren Versuchen nicht erhalten. Ich mußte die Untersuchung daher mit einem Homologen desselben, dem aus der Fencholsäure verhälnismäßig leicht zugänglichen *3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan*



durchführen. Der Konstitutionsbeweis der aus diesem Alkohol durch Wasserabspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffe war jedoch insofern nicht ganz befriedigend, als es bei der immerhin ziemlich komplizierten Struktur derselben nicht gelang, zu bekannten Abbauprodukten von einwandfrei festgestellter Konstitution zu gelangen.

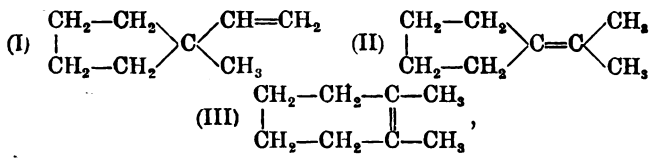
Digitized by Google

Ich habe daher in Gemeinschaft mit Herrn Clemens Fleischhauer[1]) die Versuche zur Darstellung des 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentans nochmals und zwar dieses Mal mit Erfolg aufgenommen. Der Gang der vom Cyclopentanon ausgehenden, nach folgendem Schema durchgeführten Synthese ist ohne weitere Erklärung verständlich:



Abgesehen von der Umwandlung des 1,1-Methylchlorcyclopentans (3) in die 1,1-Methylcyclopentancarbonsäure (4) verlaufen die Reaktionen sämtlich mit befriedigender Ausbeute.

Die Wasserabspaltung aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan durch Erwärmen mit Chlorzink vollzieht sich auffallend leicht und mit nahezu quantitativer Ausbeute. Für den erhalteneu Kohlenwasserstoff kommen folgende drei Formeln in Betracht:

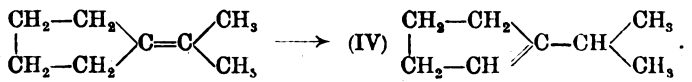


je nachdem die Wasserabspaltung ohne Umlagerung (I), unter Wanderung einer Methylgruppe (II), oder unter Umwandlung des fünfgliedrigen Ringes in den sechsgliedrigen (III) erfolgte. Bei der bekannten Empfindlichkeit von Kohlenwasserstoffen mit semicyclischer Doppelbindung war außerdem mit einer Umlagerung des Isopropyliden-

[1]) Inaug. Diss. Bonn 1915.

Digitized by Google

cyclopentans unter der Einwirkung des Chlorzinks in das bindungsisomere Δ^1-Isopropylcyclopenten zu rechnen:



Von diesen Kohlenwasserstoffen sind das 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen (III) und das Δ^1-Isopropylcyclopenten (IV) bekannt. In der folgenden Tabelle sind die physikalischen Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe mit denjenigen des aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan erhaltenen Kohlenwasserstoffs zusammengestellt:

	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}
Kohlenw. aus 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan .	135—137°	0,8234	1,45664
1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen[1]	135—137°	0,823	1,4587
Δ^1-Isopropylcyclopenten[2]	131,4—133,4°	0,8141	1,45064

Diese Gegenüberstellung läßt bereits mit ziemlicher Sicherheit erkennen, daß der aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan erhaltene Kohlenwasserstoff annähernd reines 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen darstellt. Die weitere Untersuchung bestätigte diese Vermutung vollkommen.

Das 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen ist durch sein besonders charakteristisch krystallisierendes *Dibromid* leicht zu identifizieren. Der fragliche Kohlenwasserstoff lieferte dieses Dibromid in einer Ausbeute von 71 Proz. Eine größere Ausbeute an krystallinischem Dibromid ließ sich auch aus reinem, aus 1,2-Dimethylcyclohexanol-1 dargestelltem 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen niemals erzielen, was wahrscheinlich auf die Bildung eines stereoisomeren, flüssigen Dibromids zurückzuführen ist.

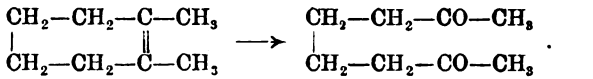
Besonders sorgfältig wurde der Kohlenwasserstoff auf etwaige Anwesenheit von Δ^1-Isopropylcyclopenten

[1]) Wallach, diese Annalen **396**, 279 (1913); Meerwein, ebenda **405**, 150 (1914); Auwers, ebenda **410**, 301 (1915).

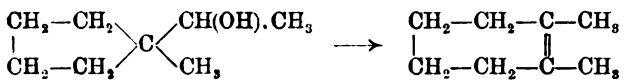
[2]) Diese Annalen **405**, 156 (1914).

Digitized by Google

untersucht. Wie ich früher angegeben habe, läßt sich dieser Kohlenwasserstoff selbst in geringer Menge durch sein schwer lösliches, sehr beständiges Nitrosochlorid leicht nachweisen. Das Resultat war ein völlig negatives. Zu dem gleichen Ergebnis führte auch die Oxydation des Kohlenwasserstoffs mittelst Ozon. Saure Oxydationsprodukte, wie sie aus dem Δ^1-Isopropylcyclopenten oder dem 1,1-Methylvinylcyclopentan (Formel I s. o.) hätten entstehen müssen, traten nicht in irgendwie nennenswerter Menge auf. Das neutrale Oxydationsprodukt war reines *2,7-Diketooctan*:



Bei der Wasserabspaltung aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan entsteht also ausschließlich 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen:[1])



Diese Reaktion stellt wohl einen der glattesten Übergänge von der Cyclopentan- zur Cyclohexanreihe dar. Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß im vorliegenden Falle dieser Übergang leichter erfolgt, als die Wanderung eines Wasserstoffatoms oder einer Methylgruppe. Hält man dieses Ergebnis mit den zahlreichen beobachteten Übergängen des sechsgliedrigen Kohlenstoffringes in den fünfgliedrigen zusammen, so erkennt man, daß von einem nennenswerten Unterschied hinsichtlich der Ringspannung bei diesen beiden Ringsystemen nicht die Rede sein kann.[2])

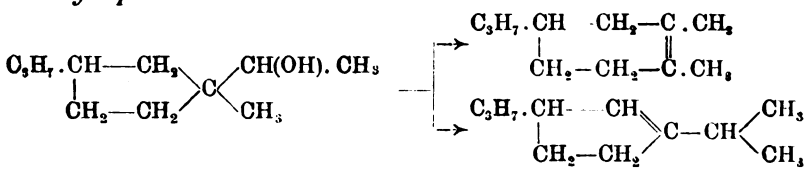
[1]) Über ähnliche Ringerweiterungen bei der Wasserabspaltung aus extracyclischen Cycloparaffinalkoholen vgl. Kishner, Zentralbl. **1905** II, 761; **1908** II, 1859; **1911** I, 543; **1912** I, 1001; Demjanow, ebenda **1910** II, 1750.

[2]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf einen bemerkenswerten Fall einer Umwandlung des siebengliedrigen Kohlenstoffringes in den sechsgliedrigen hinweisen, der sich, ohne allerdings als

Digitized by Google

Auf die Analogie der unter Ringerweiterung verlaufenden Bildung des 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexens aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan mit der auffallenden, bei dem Übergang des Borneols in Camphen sich vollziehenden Ringveränderung habe ich bereits in der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand ausführlich hingewiesen. Die Resultate der vorliegenden Untersuchung bestätigen lediglich die dort gezogenen Schlußfolgerungen.

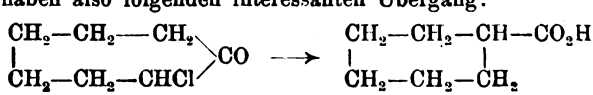
In bemerkenswertem Gegensatz zu den beim 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan gewonnenen Ergebnissen verläuft die Wasserabspaltung aus den Homologen desselben nicht ausschließlich in einer Richtung. Wie ich bereits in der früheren Abhandlung nachwies, liefert das *3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan* bei der Wasserabspaltung neben dem durch Ringerweiterung entstehenden *1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexen* in geringer Menge unter Wanderung einer Methylgruppe das *1,3-Diisopropylcyclopenten*:



Das gleiche Resultat erhielt ich jetzt auch bei der Wasserabspaltung aus dem *1,2,2,3-Tetramethyl-1,α-oxäthylcyclopentan.* Auch hier entstanden nebeneinander, teils unter Ringerweiterung, teils unter Wanderung eines Me-

---

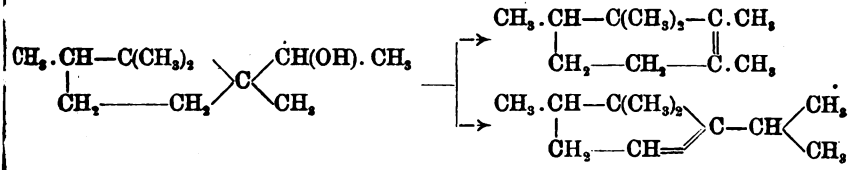
solcher erkannt zu sein, in der Literatur vorfindet. Die von Kötz [diese Annalen **400**, 68 (1913)] durch Kochen von *2-Chlorsuberon* mit Kaliumcarbonat erhaltene und als *2-Oxysuberon* beschriebene Verbindung ist, wie sich aus ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften einwandfrei erkennen läßt, *Cyclohexancarbonsäure*. Wir haben also folgenden interessanten Übergang:



vgl. hierzu Faworsky, Zentralbl. **1915**, I, 984, und Wallach, diese Annalen **414**, 294 (1918).

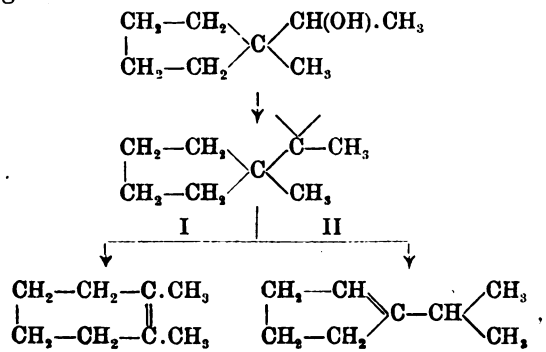
Digitized by Google

thyls das *1,2,3,3,4-Pentamethyl-Δ^1-cyclohexen* und das *1,2,2,-Trimethyl-3-isopropyl-Δ^3-cyclopenten*:



Es liegt nahe, diesen Unterschied im Verhalten des 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentans und seiner Homologen auf die schon vielfach beobachtete Erscheinung zurückzuführen, wonach durch Substitution die Beständigkeit des Ringsystems erhöht, d. h. ihr Widerstand gegen eine Aufspaltung vergrößert wird.

Dieses Resultat scheint mir nicht ganz unwesentlich für die Auffassung des Reaktionsmechanismus der vorliegenden Umlagerung zu sein. Erblickt man, wie ich dies in der früheren Abhandlung ausführlich auseinandergesetzt habe, die Ursache für die bei der Wasserabspaltung aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan und ähnlich konstituierten Alkoholen eintretende Umlagerung in einer anormal verlaufenden Wasserabspaltung, wobei ein Kohlenstoffatom vorübergehend zwei freie Valenzen erhält[1]), so ist das verschiedene Verhalten des 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentans und seiner Homologen leicht verständlich. Gemäß folgendem Schema:

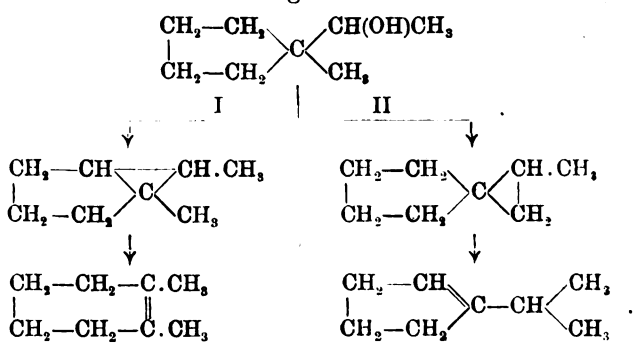


[1]) Vgl. Tiffeneau, Revue générale des sciences pures et appliquées 18, 583 (1907).

Digitized by Google

kann die Umlagerung a priori ebensogut nach I zum 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen wie nach II zum Δ^1-Isopropylcyclopenten führen. Beim 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan selbst verläuft die Umlagerung infolge der erheblich größeren Reaktionsgeschwindigkeit *ausschließlich* im Sinne der Reaktion I. Bei den Homologen des 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentans wird durch den Eintritt der Substituenten der Widerstand gegen eine Ringsprengung vergrößert und damit die Geschwindigkeit der nach I verlaufenden Reaktion verlangsamt, so daß die Umlagerung zum Teil unter Erhaltung des fünfgliedrigen Ringes nach dem Schema II verläuft. Das verschiedene Verhalten des 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentans und seiner Homologen findet bei dieser Auffassung des Umlagerungsmechanismus eine ebenso einfache wie einleuchtende Erklärung.

Dies ist aber nicht der Fall, wenn man, wie dies immer wieder von verschiedenen Seiten geschieht, zur Erklärung dieser und ähnlicher Umlagerungen, die Zwischenbildung von Trimethylenverbindungen heranzieht. In diesem Falle würde die vorliegende Umlagerung durch folgendes Schema wiederzugeben sein:



Als Zwischenprodukt für die Bildung des 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexens und Δ^1-Isopropylcyclopentens würden in diesem Falle zwei verschiedene Trimethylenverbindungen auftreten. Um das verschiedene Verhalten des 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentans und seiner Homologen bei der Wasserabspaltung zu erklären, müßte man annehmen, daß

Digitized by Google

durch Substitution die Bildung von Trimethylenverbindungen vom Typus II begünstigt wird. Ein einleuchtender Grund für diese Annahme ist kaum anzugeben. Hier, wie in fast allen anderen Fällen, führt die Annahme von Trimethylenverbindungen als Zwischenprodukte bei derartigen Umlagerungen zu Schwierigkeiten und Widersprüchen.

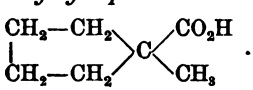
Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Cl. Fleischhauer.)

I. Darstellung des 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentans.

Die Darstellung des *1,1-Methylcyclopentanols* und *1,1-Methylchlorcyclopentans* ist bereits früher beschrieben.[1]) Soll die folgende Umsetzung des 1,1-Methylchlorcyclopentans mit Magnesium gelingen, so ist absolute Trockenheit des Chlorids erforderlich. Dieses Resultat wird selbst durch langandauerndes Trocknen mit Chlorcalcium nicht erreicht. Es ist vielmehr erforderlich, einen großen Vorlauf abzudestillieren, der die letzten Spuren von Feuchtigkeit mit fortführt. Erst auf Grund dieser Beobachtung gelang es überhaupt, ein Chlorid zu erhalten, das mit Magnesium in Reaktion tritt.

1,1-Methylcyclopentancarbonsäure,



In einer mit Rührwerk mit Quecksilberverschluß[2]) und Thermometer versehenen Woulffschen Flasche werden 12,2 g Magnesium mit einem Gemisch von 59 g völlig trocknem 1,1-Methylchlorcyclopentan und 120 ccm Äther übergossen, und ein Körnchen Jod zur Einleitung der Reaktion zugefügt. Sobald die Reaktion einsetzt, was

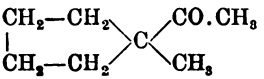
[1]) Diese Annalen 405, 170 (1914).

[2]) Die Abschließung der Luft hat sich als zweckmäßig erwiesen, da die Magnesiumverbindung des 1,1-Methylchlorcyclopentans überraschend leicht Sauerstoff aufnimmt unter Bildung von 1,1-Methylcyclopentanol.

Digitized by Google

man am raschen Steigen der Temperatur erkennt, werden noch 360 ccm Äther hinzugefügt, und das Reaktionsgemisch durch Kühlung auf 5—10° Innentemperatur gebracht. Das Gemisch bleibt bei dieser Temperatur unter kräftigem Turbinieren so lange stehen, bis die Reaktion beendet ist, was man daran erkennt, daß die Innentemperatur nach Entfernung der Kühlung nicht mehr ansteigt. Bei den angegebenen Mengenverhältnissen ist dies nach etwa 12 Stunden der Fall. In die durch ausgeschiedenes Magnesiumchlorid ziemlich dickflüssige Masse leitet man einen Strom sorgfältig getrockneten Kohlendioxyds, bis das Reaktionsgemisch nach der anfangs einsetzenden erheblichen Erwärmung wieder vollständig erkaltet ist (etwa 1 Stunde). Die Magnesiumverbindung wird hierauf mit Eiswasser zersetzt und die 1,1-Methylcyclopentancarbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Die Ausbente an reiner, bei 116° unter 17 mm Druck siedender 1,1-Methylcyclopentancarbonsäure betrug 16,5 g. Die Säure sowie ihr *Chlorid* sind bereits früher von mir eingehend beschrieben worden.[1])

1,1-Methylacetylcyclopentan,



Bei dem Versuche, das 1,1-Methylacetylcyclopentan durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das 1,1-Methylcyclopentancarbonsäurechlorid darzustellen, hatte ich in Gemeinschaft mit W. Mühlendyk früher nur eine minimale Ausbeute erzielt, die eine weitere Untersuchung unmöglich machte. Die Hauptmenge war, wahrscheinlich unter dem kondensierenden Einfluß des während der Reaktion entstehenden Chlorzinks in hochsiedende Kondensationsprodukte übergegangen.[2]) Wir haben jetzt nach einer von Grignard und Rost[3]) vorgeschlagenen Me-

[1]) Diese Annalen **405**, 171 (1914).

[2]) Vgl. Pawlow, diese Annalen **188**, 126 (1877).

[3]) Compt. rend. **153**, 772 (1911).

Digitized by Google

thode das 1,1-Methylcyclopentancarbonsäurechlorid bei niedriger Temperatur mit der äquimolekularen Menge Methylmagnesiumjodid umgesetzt und dabei eine recht befriedigende Ausbeute an 1,1-Methylacetylcyclopentan erhalten. Bei der eingehaltenen niedrigen Temperatur wird die Bildung höher molekularer Kondensationsprodukte bis auf einen geringfügigen Betrag zurückgedrängt. Als Nebenprodukt entsteht eine relativ geringe Menge des tertiären Alkohols, der durch weitere Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das bereits gebildete 1,1-Methylacetylcyclopentan entsteht. Eine entsprechende Menge Säurechlorid bleibt unangegriffen.

Zu einer auf — 15° abgekühlten Lösung von 29,2 g 1,1-Methylcyclopentancarbonsäurechlorid in 50 ccm Äther läßt man unter kräftigem Turbinieren langsam eine aus 34,1 g Jodmethyl, 5,7 g Magnesium und 100 ccm Äther bereitete Lösung von Methylmagnesiumjodid zutropfen. Nach vorübergehender Rotfärbung des Reaktionsgemisches scheidet sich ein grauer krystallinischer Niederschlag ab, der gegen Schluß der Reaktion in eine halbfeste, schmierige Masse übergeht. Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Eiswasser entzieht man der ätherischen Lösung das nicht in Reaktion getretene Säurechlorid durch längeres Schütteln mit Sodalösung, trocknet die ätherische Lösung und destilliert das nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Öl im Vakuum. Hierbei geht das entstandene 1,1-Methylacetylcyclopentan zur Hauptsache zwischen 52—53° unter 13 mm Druck als farbloses, dünnflüssiges Öl über. Die Ausbeute beträgt 15 g, daneben wurden 8 g 1,1-Methylcyclopentancarbonsäure zurückgewonnen. Insgesamt wurden aus 61 g Säurechlorid 37 g nahezu reines Keton erhalten. Zur vollständigen Reinigung wurde das gesamte Keton in üblicher Weise in das *Semicarbazon* übergeführt. Dasselbe bildet sich sehr leicht. Durch Krystallisation aus verdünntem Methylalkohol erhält man es in prächtigen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 143—144°. Das Semicarbazon ist

Digitized by Google

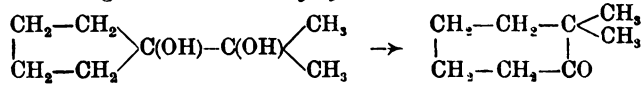
ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin. Erhalten wurden 45 g völlig reines Semicarbazon. Zur Abscheidung des 1,1-Methylacetylcyclopentans wurde das Semicarbazon durch Destillation mit der zehnfachen Menge 20prozentiger Oxalsäure zerlegt. Man erhält so 29 g 1,1-Methylacetylcyclopentan vom völlig konstanten Siedepunkt 48,4° unter 10 mm Druck. Es bildet ein farbloses, leicht flüchtiges Öl von intensivem campher- und pfefferminzartigem Geruch.

$d_4^{20} = 0{,}9104$, $n_D^{20} = 1{,}44303$.

0,1205 g gaben 0,3369 CO_2 und 0,1209 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O$	Gef.
C	76,13	76,25
H	11,19	11,23
MR_D	36,95	36,73

Das 1,1-Methylacetylcyclopentan beansprucht ein besonderes Interesse im Hinblick auf die seinerzeit von mir und W. Unkel[1]) untersuchte Wasserabspaltung aus dem *as-Dimethyltetramethylenglykol.* Wie wir nachwiesen, entsteht bei dieser Reaktion ausschließlich unter Ringerweiterung das *2,2-Dimethylcyclohexanon*:



obgleich a priori die Entstehung des 1,1-Methylacetylcyclopentans ebensogut möglich gewesen wäre. Bei einer Gegenüberstellung der physikalischen Eigenschaften der beiden Ketone erkennt man leicht die völlige Verschiedenheit der beiden Verbindungen:

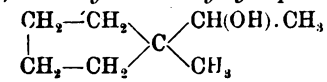
	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	Schmelzp. des Semicarbazons
1,1-Methylacetylcyclopentan . .	48,4° (10 mm)	0,9104	1,44303	143—144°
2,2-Dimethylcyclohexanon . . .	59,4° (14 mm)	0,9134	1,44864	200—201°

[1]) Diese Annalen **376**, 152 (1910).

Digitized by Google

Hierdurch wird der früher durch Abbau geführte Beweis dieses auffallenden Reaktionsverlaufes durch die vorliegende Synthese in vollkommener Weise bestätigt.

1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan,



Zur Umwandlung in das 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan wurden 28 g 1,1-Methylacetylcyclopentan in 300 ccm Äther gelöst und mit 32 g Natrium unter langsamem Zutropfen von Wasser reduziert. Die sich anfangs gelb färbende ätherische Lösung wird gegen Schluß der Reaktion wieder farblos. Ist alles Natrium verbraucht, so wird die ätherische Schicht abgehoben, die wäßrig-alkalische Lösung nochmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherlösungen über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Das *1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan* geht unter 10,5 mm Druck bei 67,6° völlig konstant als farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl über, das auch beim Abkühlen nicht erstarrt. Es besitzt den für Pinakolinalkohole charakteristischen pfefferminz- und schimmelartigen Geruch. Ausbeute 24,2 g.

$d_4^{20} = 0{,}9188$, $n_D^{20} = 1{,}45834$.

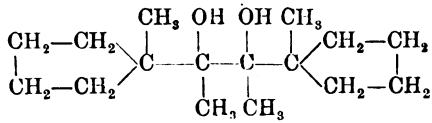
0,1643 g gaben 0,4501 CO_2 und 0,1882 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O$	Gef.
C	74,92	74,71
H	12,59	12,82
MR_D	38,74	38,08

Die ziemlich erhebliche Depression in der Molekularrefraktion ist in Anbetracht der vorzüglichen Reinheit des Untersuchungsmaterials zweifellos auf konstitutionelle Einflüsse zurückzuführen, die sich auch bei der Molekularrefraktion des 1,1-Methylacetylcyclopentans, wenn auch in geringerem Grade, bemerkbar machen.

Bei der Reduktion des 1,1-Methylacetylcyclopentans bildet sich nebenher in ziemlich reichlicher Menge (3,5 g) das entsprechende *Pinakon* $C_{16}H_{30}O_2$:

Digitized by Google



Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 89—90°. In allen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

II. Wasserabspaltung aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan.

22 g 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan werden mit 45 g feingepulvertem Chlorzink $^1/_4$ Stunde auf 180—190° erhitzt und der entstandene Kohlenwasserstoff nach Zugabe von 12 g frischem Chlorzink abdestilliert. Ausbeute 18 g = 95 Proz. der Theorie. Zur Reinigung wird der getrocknete Kohlenwasserstoff einige Zeit über Natrium gekocht und über Natrium destilliert. Er geht zwischen 135—137° als schwach terpenartig riechendes, farbloses, dünnflüssiges Öl ohne Schlierenbildung über. Erhalten 16 g.

$d_4^{20} = 0{,}8234$, $n_D^{20} = 1{,}45664$.

	Ber. für C_8H_{14}	Gef.
MR_D	36,48	36,40

Wie schon im theoretischen Teil hervorgehoben, stellt der Kohlenwasserstoff nahezu reines *1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen* dar. Um dies zu beweisen, wurde das außerordentlich charakteristische *Dibromid* dargestellt. 6,6 g Kohlenwasserstoff werden in 12 ccm trocknem Chloroform gelöst und unter guter Kühlung und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit langsam mit 9,6 g Brom in 12 ccm Chloroform versetzt. Die angewandte Brommenge wird gerade entfärbt. Das Chloroform wird hierauf im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende krystallinische Dibromid nach vorherigem starkem Abkühlen rasch abgesogen und auf einem Tonteller getrocknet. Ausbeute 11,5 g = 71 Proz. der Theorie. Das Dibromid zeigt alle Eigenschaften des von Wallach[1]) und mir[2]) beschriebenen

[1]) Diese Annalen **396**, 280 (1913).
[2]) Diese Annalen **405**, 147 (1914).

Digitized by Google

1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexendibromids. Vor allem läßt die außerordentlich charakteristische Art der Krystallisation in farnkrautartig verzweigten Blättchen keinen Zweifel an der Identität der beiden Verbindungen bestehen. Der Schmelzpunkt des aus Aceton umkrystallisierten Dibromids wurde bei 140° gefunden.

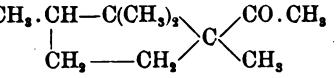
Zur Prüfung auf etwa vorhandenes Δ^1-Isopropylcyclopenten, dessen Bildung, wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt, ebenfalls erwartet werden konnte, wurden 2,1 ccm Kohlenwasserstoff, in 5 ccm Eisessig gelöst, mit 2 ccm frisch destilliertem Amylnitrit versetzt, und unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln ein Gemisch von 4,2 ccm rauchender Salzsäure und 4,2 ccm Eisessig innerhalb einer Stunde zutropfen gelassen. Es scheidet sich ein dunkelblau gefärbtes Öl ab, das durch Zusatz von wenig Alkohol in Lösung gebracht wird. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung scheiden sich 1,2 g eines hellblau gefärbten krystallinischen *Nitrosochlorids* ab. Dasselbe ist in allen organischen Lösungsmitteln spielend löslich, ist also von dem farblosen, in Alkohol und Aceton schwer löslichen Nitrosochlorid des Δ^1-Isopropylcyclopentens[1]) durchaus verschieden. Es liegt vielmehr das bereits von Wallach[2]) kurz erwähnte Nitrosochlorid des 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexens vor. Der Schmelzpunkt des nicht umkrystallisierten Nitrosochlorids wurde bei 71—73° gefunden. Es liefert nur schwierig ein *Nitrolpiperidid*, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 120—121° zeigte. Der Umstand, daß das nur schwierig erstarrende Nitrosochlorid des 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexens in fester Form erhalten wurde, zeigt, daß ein fast reiner Kohlenwasserstoff vorliegt.

[1]) Diese Annalen **405**. 151 (1914).
[2]) Diese Annalen **396**, 280 (1913).

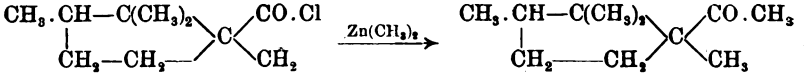
Digitized by Google

III. Darstellung des 1,2,2,3-Tetramethyl-1,α-oxäthyl-cyclopentans.

1,2,2,3-Tetramethyl-1-acetylcyclopentan,



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des obengenannten Ketons diente die beim Erhitzen von Campher mit Ätzkali auf 250—270° entstehende *Campholsäure* oder 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentancarbonsäure.[1]) Das ebenfalls schon beschriebene *Campholsäurechlorid* (Siedep.$_{19}$ 104°) liefert bei der Umsetzung mit Zinkmethyl[2]) in glatter Reaktion das *1,2,2,3-Tetramethyl-1-acetylcyclopentan*:



Zu einem Gemisch von 60 g Zinkmethyl und 180 ccm Äther, das sich in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben mit seitlich angeschmolzenem Kühler befindet, läßt man 119 g Campholsäurechlorid langsam zutropfen. Die Reaktion wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Ist sie einmal im Gange, so läßt man das Säurechlorid in dem Maße zutropfen, daß der Äther in gelindem Sieden bleibt. Bei zu rascher Zugabe des Säurechlorids verläuft die Reaktion mit explosionsartiger Heftigkeit. Ist alles Chlorid zugegeben, so läßt man das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und zerlegt hierauf die entstandene Organozinkverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Die abgehobene ätherische Lösung wird getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende *1,2,2,3-Tetramethyl-1-acetylcyclopentan* geht unter 18 mm Druck bei 101—102° als farbloses Öl von angenehmem, an Fichtennadeln erinnerndem Geruch über. Die Ausbeute beträgt 93 g, entsprechend 93 Proz. d. Th.

---

[1]) Wallach, diese Annalen **369**, 73 (1909).

[2]) Wie wir später fanden, läßt sich die Reaktion mit gleich guter Ausbeute, aber weit bequemer, mit Methylmagnesiumjodid durchführen.

Digitized by Google

$d_4^{20} = 0{,}9154$, $n_D^{20} = 1{,}46043$.

0,1483 g gaben 0,4278 CO_2 und 0,1614 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{20}O$	Gef.
C	78,50	78,67
H	11,98	12,18
MR_D	50,81	50,35

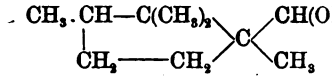
Die auffallend starke Depression der Molekularrefraktion ist auf die Häufung der Methylgruppen zurückzuführen[1]) und macht sich in gleicher Weise bei den Umwandlungsprodukten des 1,2,2,3-Tetramethyl-1-acetylcyclopentans bemerkbar.

Das aus dem Keton leicht entstehende *Semicarbazon* schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 232°.

0,1174 g gaben 19,2 ccm Stickstoff bei 295° u. 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{23}ON_3$	Gef.
N	18,72	18,91

1,2,2,3-Tetramethyl-1,α-oxäthylcyclopentan,



Das 1,2,2,3-Tetramethyl-1-acetylcyclopentan wurde in der beim 1,1-Methylacetylcyclopentan angegebenen Weise mit Natrium und feuchtem Äther reduziert. Das erhaltene *1,2,2,3-Tetramethyl-1,α-oxäthylcyclopentan* geht unter 15 mm Druck bei 108—109° als farbloses, dickflüssiges, angenehm riechendes Öl über. Ausbeute 77 g aus 90 g Keton, entsprechend 86 Proz. der Theorie. Beim Abkühlen erstarrt der Alkohol leicht, aber nur teilweise, er scheint also aus einem Gemisch zweier stereoisomerer Formen, einer flüssigen und einer festen Form zu bestehen. Die feste Form zeigt nach dem Trocknen auf Ton den Schmelzp. 70—71°. Die folgenden physikalischen Daten wurden an der überschmolzenen festen Form bestimmt.

[1]) Auwers und Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 17; Ber. d. d. chem. Ges. 46, 494 (1913).

Digitized by Google

$d_4^{0,9} = 0{,}9113$, $n_D^{0,2} = 1{,}46322$.

0,1193 g gaben 0,3388 CO_2 und 0,1440 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{22}O$	Gef.
C	77,57	77,51
H	13,03	13,50
MR_D	52,32	51,46

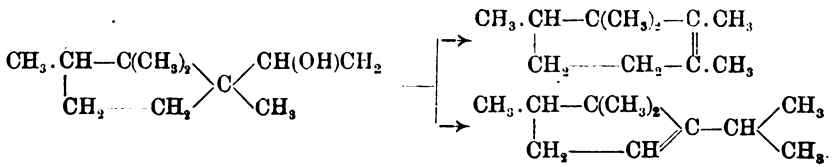
IV. Wasserabspaltung aus dem 1,2,2,3-Tetramethyl-1,α-oxäthylcyclopentan.

Die Wasserabspaltung wurde in der beim 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan beschriebenen Weise durch kurzes Erhitzen mit Chlorzink ausgeführt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff bildet ein farbloses, dünnflüssiges, terpentinartig riechendes Öl, das unter gewöhnlichem Druck zwischen 183—187° überdestilliert. Aus 30 g Alkohol wurden 25 g Kohlenwasserstoff erhalten, was einer Ausbeute von 92 Proz. entspricht.

0,1003 g gaben 0,3206 CO_2 und 0,1194 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{20}$	Gef.
C	86,75	86,74
H	13,25	13,26

Der ziemlich weit auseinanderliegende Siedepunkt läßt bereits erkennen, daß in dem vorliegenden Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Isomeren vorliegt. Auf Grund der bei der Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan gewonnenen Ergebnisse ließ sich erwarten, daß der aus dem 1,2,2,3-Tetramethyl-1,α-oxäthylcyclopentan erhaltene Kohlenwasserstoff ein Gemisch von viel *1,2,3,3,4-Pentamethyl-Δ^1-cyclohexen* und wenig *1,2,2-Trimethyl-3-isopropyl-Δ^3-cyclopenten* darstelle:



Die folgenden Untersuchungen bestätigen diese Erwartungen. Da es nicht gelang, aus dem Kohlenwasser-

Digitized by Google

stoffgemisch ein krystallinisches Derivat zu gewinnen, waren wir zum Zwecke der Konstitutionsermittelung auf die *Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches mittelst Ozon* angewiesen. 60 g des Kohlenwasserstoffgemisches werden in der doppelten Gewichtsmenge Eisessig gelöst und unter Kühlung so lange mit Ozon behandelt, bis eine herausgenommene Probe Brom nicht mehr entfärbt. Das gebildete Ozonid wird hierauf durch vorsichtiges Erhitzen des Eisessigs zerlegt, und der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird mit Äther aufgenommen und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Sodalösung in einen neutralen und einen sauren Anteil zerlegt.

Die neutralen Oxydationsprodukte.

Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Öl wird mit Wasserdampf destilliert, wobei der größte Teil als schwach gelb gefärbtes, intensiv campher- und jononähnlich riechendes Öl übergeht. Bei der nachfolgenden Destillation siedet der größte Teil unter 19 mm Druck bei 100—108°. Der Vorlauf enthält geringe Mengen aldehydischer Produkte. Zur Isolierung des entstandenen Ketons wurde das gesamte Öl in üblicher Weise mit Semicarbazid angesetzt. Das Semicarbazon bildet sich rasch. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt es unscharf bei 214°.

I. 0,0894 g gaben 0,2113 CO_2 und 0,0766 H_2O.
II. 0,1218 g „ 19,4 ccm Stickgas bei 16° u. 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{21}ON_3$	Gef. I	Gef. II
C	64,52	64,46	—
H	9,48	9,58	—
N	18,83	—	19,01

Das aus dem Semicarbazon durch Erhitzen mit 20prozentiger Oxalsäure abgeschiedene Keton zeigte keinen konstanten Siedepunkt. Es destilliert bei Atmosphärendruck zwischen 204 und 213° mit den Hauptsiedepunkten 204—206° und 212—213°. Beide Fraktionen wurden analysiert.

Digitized by Google

I. Frakt. 204—206°: 0,1278 g gaben 0,3730 CO_2 und 0,1288 H_2O.
II. „ 212—213°: 0,1355 g „ 0,3935 CO_2 „ 0,1310 H_2O.

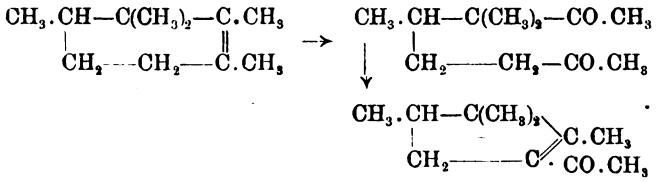
	Ber. für $C_{11}H_{18}O$	Gef. I	Gef. II
C	79,45	79,60	79,20
H	10,92	11,14	10,82

Es handelt sich also um ein Gemisch zweier isomerer Ketone der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O$. Das Keton entfärbt Brom und Kaliumpermanganat augenblicklich, ist also ungesättigt, was durch die Bestimmung der Molekularrefraktion der Fraktion 212—213° bestätigt wird.

$d_4^{20} = 0{,}9174$, $n_D^{20} = 1{,}47055$.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O$	Gef.
MR_D	50,34	50,58

Es liegt auf der Hand, daß ein *ungesättigtes* Keton nicht das primäre Produkt der Ozonisation darstellen kann, sondern erst durch einen nachträglichen Kondensationsprozeß unter der Einwirkung des Eisessigs entstanden sein muß. Völlig ungezwungen läßt sich die Entstehung eines ungesättigten Ketons $C_{11}H_{18}O$ als Oxydationsprodukt des *1,2,3,3,4-Pentamethyl-Δ^1-cyclohexens* erklären. Dasselbe liefert zunächst das *3,3,4-Trimethyl-2,7-diketooctan*, das sich nach Art der 1,6-Diketone[1]) unter Wasseraustritt zu einem ungesättigten Keton dem *1,2,2,3-Tetramethyl-4-acetyl-Δ^3-cyclopenten* kondensiert:

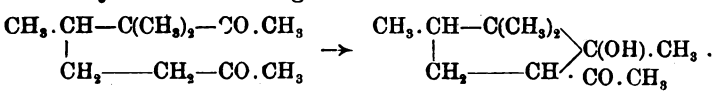


Etwas überraschend erschien anfangs das Auftreten *zweier* isomerer Ketone, obgleich nach obiger Formulirung nur ein einziges Keton erwartet werden durfte. Doch läßt sich auch hierfür eine einfache und befriedigende Erklärung geben.

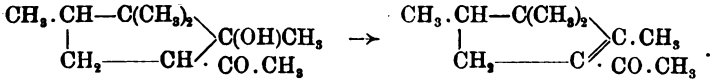
[1]) Blaise und Köhler, Compt. rend. 148, 852 (1909).

Digitized by Google

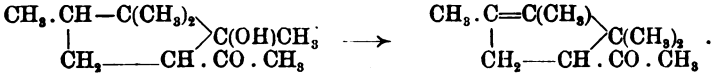
Es ist wohl als sicher anzunehmen, daß der Bildung ungesättigter Ketone aus 1,6-Diketonen die Entstehung von Oxyketonen vorangeht.



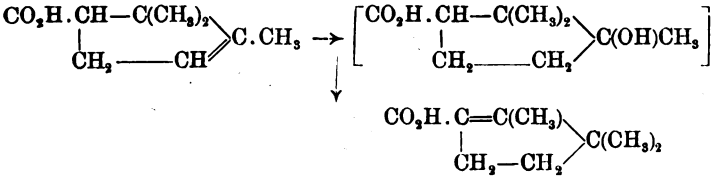
Aus diesem Oxyketon entsteht bei normal verlaufender Wasserabspaltung das schon oben erwähnte α,β-ungesättigte Keton das *1,2,2,3-Tetramethyl-4-acetyl-Δ^3-cyclopenten*:



Die Wasserabspaltung kann jedoch auch, wie sich in einigen analogen Fällen gezeigt hat, einen anormalen Verlauf nehmen und unter Wanderung einer Methylgruppe zu einem β,γ-ungesättigten Keton, dem *1,2,3,3-Tetramethyl-4-acetyl-Δ^1-cyclopenten* führen:



Ein durchaus analoges Beispiel für einen derartigen Reaktionsverlauf bietet die Umwandlung der α-Campholytsäure in die β-Campholytsäure unter der Einwirkung von Säuren:



Ähnliche Umlagerungen sind in der Campherreihe wiederholt beobachtet.[1]) Sie verliert also auch in dem vorliegenden Falle ihren auffallenden Charakter.

Wenn es auch wegen Materialmangels nicht gelang, die Konstitution der beiden Ketone durch Abbau zu be-

[1]) Vgl. Noyes, Zentralbl. 1910, II, 1209; Bredt, Journ. prakt. Chem. [2] 83, 400 (1911).

Digitized by Google

kannten Verbindungen absolut sicher zu beweisen, so erfährt die obige Interpretation doch dadurch eine wesentliche Stütze, daß sich zeigen ließ, daß nur eines der beiden Ketone ein α,β-ungesättigtes Keton ist. Reduziert man nämlich das Ketongemisch mit Wasserstoff und Palladium, so wird nur ein Teil (etwa $^2/_3$) sehr leicht reduziert, während der Rest ungesättigt bleibt. Es entspricht dies vollkommen unseren Erfahrungen über die größere Reaktionsfähigkeit α,β-ungesättigter Ketone gegenüber solchen mit entfernter gelagerter Doppelbindung.

7,8 g des Ketongemisches wurden in alkoholischer Lösung unter Zusatz von 0,1 g Palladiumchlorür und 0,1 g Gummi arabicum mit Wasserstoff unter $^3/_4$ Atmosphären Überdruck reduziert. Im Laufe von 10 Minuten wurden 343 ccm Wasserstoff (ber. 590 ccm) verbraucht und wurde eine weitere Wasserstoffaufnahme auch bei längerem Schütteln nicht mehr beobachtet. Das in üblicher Weise isolierte Keton hatte jetzt den jononartigen Geruch, der demnach dem α,β-ungesättigten Keton zukommt, vollständig verloren und roch rein campherartig. Es geht bei Atmosphärendruck bei 209—214° als völlig farbloses Öl über. Das Verhalten gegenüber Brom und Kaliumpermanganat zeigte, daß ein Teil des Ketons nicht reduziert worden war, was durch die Analyse bestätigt wird.

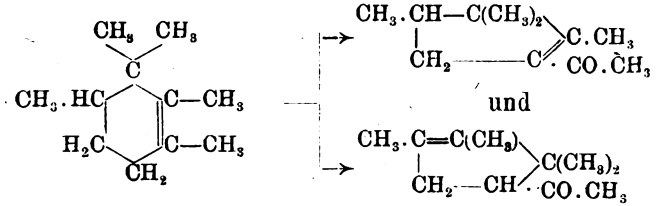
0,1194 g gaben 0,3445 CO_2 und 0,1229 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{20}O$	$C_{11}H_{18}O$	Gef.
C	78,49	79,45	78,69
H	11,99	10,92	11,44

Zur Isolierung des gesättigten Ketons wurde das Ketongemisch solange mit Brom in Chloroformlösung versetzt, als noch eine Entfärbung eintrat und hierauf das nicht angegriffene Keton mit Wasserdampf abdestilliert. Das aus dem Keton dargestellte *Semicarbazon* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 170—175°.

Überblickt man nochmals das Resultat der Ozoneinwirkung auf das 1,2,3,3,4-Pentamethyl-Δ^1-cylohexen:

Digitized by Google



so bietet dieser Fall ein besonders lehrreiches Beispiel dafür, wie schwer und wie gewagt es unter Umständen sein kann, aus der Konstitution der erhaltenen Oxydationsprodukte einen Rückschluß auf die Konstitution der Ausgangssubstanz zu ziehen.[1]) Wenn nicht im vorliegenden Falle die bei der Wasserabspaltung aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan gewonnenen Resultate einen deutlichen Fingerzeig gegeben hätten, wäre es schwierig gewesen, die richtige Interpretation für den Verlauf der Oxydation zu finden.

Die sauren Oxydationsprodukte.

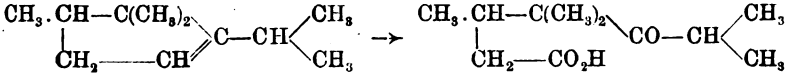
Der nur geringe Teil der sauren Oxydationsprodukte besteht aus einer bei 180—185° unter 19 mm Druck siedenden Säure der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_3$. Ausbeute 5 g.

I. 0,1582 g gaben 0,3801 CO_2 und 0,1433 H_2O.

II. 0,1666 g verbrauchten 8,6 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge.

	Ber. für $C_{11}H_{20}O_3$	Gef. I	II
C	65,95	65,53	—
H	10,07	10,13	—
Äquiv.	200	—	195,1

Da die Säure keine Aldehydreaktionen gibt, muß eine Ketonsäure vorliegen, die ihre Entstehung dem *1,2,2-Trimethyl-3-isopropyl-Δ^3-cyclopenten* verdankt:



Die Oxydation des aus dem 1,2,2,3-Tetramethyl-1,α-oxäthylcyclopentan gewonnenen Kohlenwasserstoffgemisches mittelst Ozon führt also zu dem bereits vorweggenommenen Resultat, daß in demselben ein Gemisch von viel 1,2,3,3,4-Pentamethyl-Δ^1-cyclohexen und wenig 1,2,2-Trimethyl-3-isopropyl-Δ^3-cyclopenten vorliegt.

[1]) Vgl. Wallach, Terpene und Campher, II. Aufl. S. 102.

Digitized by Google

Einige Untersuchungen über die Konstitution der Fenchen-Kohlenwasserstoffe;

von *Walter Qvist.*

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingelaufen am 13. Juni 1918.)

Die nachfolgende Arbeit, deren Plan mir von Herrn Prof. Dr. Ossian Aschan im Herbst 1915 gegeben wurde, bezweckte anfangs die Erforschung der Konstitution der unterhalb 150° siedenden Fenchen-Kohlenwasserstoffe, von denen das Cyclofenchen (*β*-Pinolen) und ein früher unbekannter Kohlenwasserstoff, das Isofenchylen, schon näher untersucht worden waren. Später habe ich jedoch, neben den genannten zwei Kohlenwasserstoffen, aus dem Fenchyl- oder Isofenchylalkohol als Ausgangsstoff ein sehr reines *α*-Fenchen (*D,l*-Fenchen) und *β*-Fenchen (*D,d*-Fenchen) hergestellt.

I. Theoretischer Teil.

Fenchene aus Fenchylalkohol.

Über die Halogenverbindungen hergestellt.

Bei der Herstellung von den Fenchylhalogenverbindungen aus Fenchylalkohol bedient man sich hauptsächlich zweier verschiedener Methoden: a) man behandelt den durch ein Lösungsmittel verdünnten Fenchylalkohol mit PCl_5, b) man behandelt den Fenchylalkohol mit bei — 20° gesättigten Halogenwasserstoffsäuren.

Die erste dieser beiden Methoden wurde zuerst von Wallach[1]) angewandt, welcher Forscher nebst seinen

[1]) Diese Annalen **263**, 148 (1891); **284**, 332 (1895); **300**, 313 (1898); **302**, 371 (1898); **315**, 279 (1901); **362**, 183 (1908). — Vgl. doch auch Gardner u. Cockburn, Journ. chem. Soc. **73**, 277 (1908). — Komppa u. Hintikka, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 937 (1914).

Digitized by Google

Schülern auch die nähere Untersuchung der aus dem Chloride mit einer Base hergestellten Fenchene ausgeführt hat. Diese Untersuchungen haben zu der Entdeckung von zwei Fenchenen geführt: 1. dem (wenn es aus dem *D*-Fenchon herstammt) linksdrehenden *D,l-Fenchen,* das ein festes Bromadditionsprodukt bildet und bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine bei 153—154° schmelzende Oxysäure gibt, und 2. dem *D,d-Fenchen*, welches das Licht rechts ablenkt und bei der Permanganatoxydation eine bei 138—139° schmelzende Oxysäure gibt.[1]) Wallach[2]) erwähnt jedoch auch einige Oxydationsergebnisse, aus welchen er den Schluß zieht, daß neben diesen beiden Fenchenen noch ein dritter Kohlenwasserstoff vorkommt.

Die eben genannten, von Wallach untersuchten Kohlenwasserstoffe sieden alle über 150°. Bei der Herstellung von Fenchenen aus Fenchylchlorid entstehen aber auch niedriger siedende Kohlenwasserstoffe, auf die besonders Aschan[3]) und Sandelin[4]) die Aufmerksamkeit gerichtet, ohne dieselben jedoch näher untersucht zu haben. Aschan[5]) spricht auch die Vermutung aus, daß unter ihnen die von ihm aus dem Kohlenwasserstoff-

[1]) Die von Wallach [Diese Annalen **302**, 374 (1898)] eingeführte Bezeichnung dieser Fenchene hat man ganz allgemein in der Literatur benutzt, bis Komppa u. Roschier in einem kürzlich erschienenen Berichte [Annal. Acad. Scient. Fen. Ser. A Tom, VII. No. 14 (1916). — Ref. Zentralbl. **1917**, I, 407] die Schwierigkeiten betonen, auf die der Gebrauch dieser Bezeichnung bei den inaktiven Fenchenen stößt, und deshalb in Vorschlag bringen, die genannten zwei Fenchene und von ihnen abgeleitete Verbindungen mit den Buchstaben α und β zu bezeichnen. — In meiner Arbeit will ich die eben erwähnte neue, meiner Ansicht nach sehr zweckmäßige Bezeichnung anwenden.

[2]) Diese Annalen **315**, 280, 298 (1901); **362**, 175 (1908).

[3]) Diese Annalen **387**, 27 (1912).

[4]) Diese Annalen **396**, 297 (1913).

[5]) Hier möchte ich auch erwähnen, daß Wallach [Diese Annalen **362**, 181 Anm. (1908)] beiläufig die Vermutung ausspricht, daß die von Kondakow entdeckten niedriger siedenden Kohlen-

Digitized by Google

gemisch aus flüssigem Pinenhydrochlorid neuentdeckten Kohlenwasserstoffe *bicyclisches α-Pinolen* und *dreicyclisches β-Pinolen* oder *Cyclofenchen* vorkommen. Was das Cyclofenchen betrifft, so ist es mir jetzt gelungen, für die Richtigkeit dieser Vermutung Beweise darzubringen, da ich gefunden habe, daß das Cyclofenchen außer durch seinen Siedepunkt, seine Beständigkeit gegen $KMnO_4$ und seine niedrige Molekularrefraktion auch dadurch leicht identifiziert werden kann, daß *daraus dasselbe feste, gut krystallisierende Dibromid wie aus dem α-Fenchen*[1]) *bereitet werden kann.*

Die Herstellung von Fenchylhalogenverbindungen durch Einwirkung von gesättigten Halogenwasserstoffsäuren auf Fenchylalkohol ist von Kondakow[2]) und seinen Schülern durchgeführt worden. Aus den erhaltenen Fenchylhaloiden bereiteten sie dann Fenchene durch Erhitzung im Bombenrohr mit alkoholischem Kali. Es ist auch Kondakow und Lutschinin[3]) gelungen, aus dem entstandenen Gemisch einen reinen, niedrig siedenden Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften zu isolieren:

Siedep. 140—141°; d_{20}^{20} = 0,8385; n_D = 1,44949; MR. = 43,53; $[\alpha]_D$ = − 55°.

Von diesem Kohlenwasserstoff behauptete Kondakow[4]) kürzlich, daß er mit dem β-Pinolen von Aschan identisch wäre, wobei er sich jedoch nur auf den beinahe gleichen Siedepunkt der beiden Verbindungen

---

wasserstoffe aus Fenchylhaloiden, auf die ich noch später zurückkommen werde, eine ganz andere Konstitution als die Fenchene haben.

[1]) Wallach, Göttinger Nachr. **1908**, S. 23. — Diese Annalen **362**, 182, 199 (1908).

[2]) Journ. prakt. Chem. **62**, 7 (1900). — Chem.-Zeitung **25**, 132 (1901). — Journ. prakt. Chem. **65**, 227 (1902).

[3]) Chem.-Zeitung **25**, 131 (1901). — Journ. prakt. Chem. **65**, 227 (1902); **75**, 540 (1907).

[4]) Zur Chemie des Pinens. Wissenschaftliche Abhandlungen der Kaiserl. Universität Jurgew **23**, Nr. 8, S. 47 (1915).

Digitized by Google

stützte. Schon ein Blick auf die MR. zeigt indessen, daß seine Ansicht nicht zutrifft, und wie ich später zeigen werde, ist es ziemlich wahrscheinlich, daß dieser niedrig siedende Kohlenwasserstoff von Kondakow und Lutschinin mit meinem nach ganz anderen Methoden bereiteten Isofenchylen identisch ist.

Fenchene, durch direkte Wasserabspaltung hergestellt.

Teils weil die niedriger siedenden Fenchene bei der Herstellung über Fenchylchlorid in sehr schlechter Ausbeute[1]) entstehen, teils weil es zu der jetzigen Zeit schwer war, größere Mengen von PCl_5 zu bekommen, versuchte ich die Fenchene durch direkte Wasserabspaltung aus dem Fenchylalkohol zu bereiten. Von ähnlichen Versuchen berichten übrigens Wallach,[2]) Bertram und Helle[3]), Kondakow und Lutschinin[4]) sowie Jpatjew[5]), wenn sie auch alle nur schlechte Ausbeuten von Fenchenen dabei erreicht haben.

Nach wiederholten vergeblichen Versuchen mit verschiedenen wasserabspaltenden Substanzen gelang mir schließlich die Fenchengewinnung sogar mit einer sehr guten Ausbeute durch Erhitzung von Fenchylalkohol mit Aluminiumphosphat oder mit $KHSO_4$. Von diesen beiden wasserabspaltenden Substanzen schien das $KHSO_4$ mehr von den niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen, denen ich besonders nachstrebte, zu geben, und ich benutzte daher lieber $KHSO_4$ als Aluminiumphosphat.

Die in der angegebenen Weise aus reinem *D,l*-Fen-

[1]) Aschan [Diese Annalen **387**, 27 (1912)] und Sandelin [Diese Annalen **396**, 297 (1913)] berichten zwar von einer Ausbeute von 12 Proz., aber bei einer näheren Untersuchung der von Sandelin erhaltenen, unter 150° siedenden Fraktion fand ich, daß diese noch viel von dem als Lösungsmittel angewandten Ligroin enthielt.

[2]) Diese Annalen **263**, 149 (1891); **284**, 331 (1895).

[3]) Journ. prakt. Chem. **61**, 298 (1900).

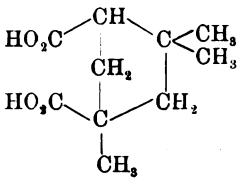
[4]) Journ. prakt. Chem. **62**, 9 (1900).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3209 (1912).

Digitized by Google

chylalkohol bereiteten Fenchene wurden einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die bei 141—143°, 143—145° und 152—155° siedenden Hauptfraktionen untersuchte ich dann näher und habe schon früher in einer vorläufigen Mitteilung[1]) die Ergebnisse dieser Untersuchung erwähnt.

In der höchst siedenden Fraktion wurde dabei hauptsächlich *d,β-Fenchen*, jedoch mit einem kleinen Gehalt von *l,α-Fenchen*, nachgewiesen. In den niedriger siedenden Fraktionen fand ich wieder *aktives Cyclofenchen*, sowie einen *neuen*, diesmal *inaktiven Kohlenwasserstoff*, dem ich in einer anderen vorläufigen Mitteilung[2]) den Namen *Isofenchylen*[3]) gegeben habe. Das Vorkommen dieses neuen Kohlenwasserstoffs in den niedrigeren Fraktionen wurde dadurch bewiesen, daß ich aus den Oxydationsprodukten dieser Fraktionen mit $KMnO_4$ die *d,l*-Isofenchosäure[4]) isolieren konnte. Da diese Säure die Konstitution[5])



[1]) Finska Kem.-samf. Medd. **25**, 110 (1916). [2]) a. a. O. S. 127.

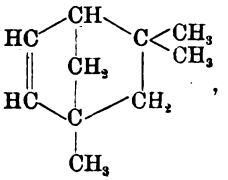
[3]) Nametkin [Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **48**, 450 (1916)] schlägt für diesen Kohlenwasserstoff den Namen *Fenchylen* vor und Komppa u. Roschier [Annal. Acad. Scient. Fen. Ser. A Tom. X. Nr. 15, S. 5 (1917)] wollen ihn *δ-Fenchen* oder *Isofenchen* nennen. Da aber die wichtige Tatsache, daß dieser Kohlenwasserstoff in derselben Beziehung zu dem Isofenchylalkohol wie das Bornylen zu dem Borneol steht, aus dem von mir vorgeschlagenen Namen am besten hervorgeht, habe ich ihn auch hier angewandt.

[4]) Diese Säure wurde nach Wallach [Diese Annalen **362**, 196 (1908)] *Isofenchocamphersäure* genannt, bis Toivonen (Dissert. Helsingfors 1915, S. 3) nach einem Vorschlag von Aschan ihr den kürzeren Namen *Isofenchosäure* gab. Später hat Nametkin [Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **47**, 1593 (1915). — Ref. Zentralbl. **1916**, II, 254] den Namen *Fenchocamphersäure* vorgeschlagen, welcher Name jedoch meines Erachtens keinen besonderen Vorteil hat.

[5]) Aschan, diese Annalen **387**, 19 (1912).

Digitized by Google

hat, so folgt für das Isofenchylen folgende Konstitution:



deren Richtigkeit auch dadurch bewiesen wird, daß — wie ich später zeigen werde — die aktive Form des Isofenchylens aus dem Isofenchylalkohol nach der Xanthogenatmethode bereitet werden kann. — Das Dasein eines Kohlenwasserstoffes der genannten Konstitution ist übrigens von Semmler[1]) vorausgesagt worden.

Etwa gleichzeitig mit mir haben auch Komppa und Roschier[2]) Fenchene aus dem Fenchylalkohol durch Erhitzung mit $KHSO_4$ bereitet und das entstandene fraktionierte Kohlenwasserstoffgemisch durch Ozonisierung verschiedener Fraktionen desselben untersucht.

Fenchene, nach der Xanthogenatmethode hergestellt.

Bei der Anwendung der Xanthogenatmethode von Tschugaeff[3]) zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Alkoholen erhält man in den meisten Fällen andere Kohlenwasserstoffe als bei solchen Methoden, die bei Gegenwart von sauren Agenzien stattfinden. Besonders interessant ist, daß aus dem Borneol[4]) der Kohlenwasserstoff Bornylen, nebst etwas Cyclen, entsteht,

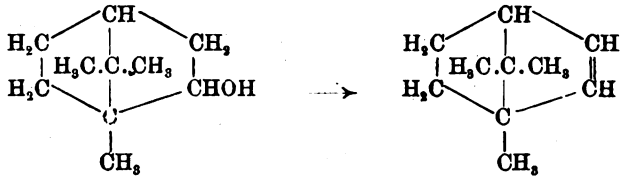
[1]) Die ätherischen Öle 2, 119 (1906).

[2]) Mitteilung bei dem „Suomalainen Tiedeakatemia" schon am 8. Mai 1915, aber veröffentlicht erst im Herbst 1916. Annal. Acad. Scient. Fen. Ser. A Tom. VII. Nr. 14. — Ref. Zentralbl. 1917, I, 407. — Vgl. auch Roschier, Techn. Dissert. 1917, S. 29.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3332 (1899); 33, 735, 3118 (1900). — Chem.-Zeitung 24, 519, 542 (1900). — Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 36, 1253 (1904). — Ref. Zentralbl. 1905, I, 525; Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 39, 1324 (1907). — Ref. Zentralbl. 1908, I, 1179.

[4]) Tschugaeff, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 32, 360 (1900). — Ref. Chem.-Zeitung 24, 519 (1900). — Wagner, Journ. d. russ.

Digitized by Google

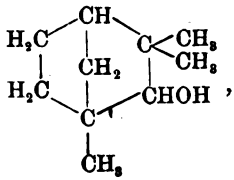


Borneol Bornylen

wobei die Reaktion sich also ohne jede Umlagerung vollzieht.

Was den Fenchylalkohol betrifft, findet man in der Literatur zwei Versuche, die Xanthogenatmethode zwecks Wasserabspaltung anzuwenden. Schimmel & Co.[1]) erwähnen, daß aus dem Fenchylxanthogenat Kohlenwasserstoff nur in schlechter Ausbeute zu erhalten sei, während Tschugaeff[2]) selbst berichtet, daß man aus der genannten Verbindung einen Kohlenwasserstoff vom Siedep. 147,5—149,5°, oder bei nochmaligem Destillieren 149—150° in einer Ausbeute von 50 Proz. bereiten kann. Zufolge des niedrigen Siedepunktes glaubt Tschugaeff es hier mit einem neuen Fenchen zu tun zu haben.

Betrachtet man näher die Formel des Fenchylalkohols



so bietet dieser Alkohol ein besonderes Interesse, weil die Entstehung eines ungesättigten, bicyclischen Kohlen-

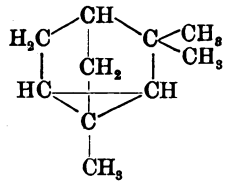
chem.-phys. Ges. **35**, 534 (1903). — Ref. Chem.-Zeitung **27**, 721 (1903). — Kondakow, Journ. prakt. Chem. **67**, 280, 577 (1903). — Tschugaeff, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **35**, 439 (1903). — Ref. Chem.-Zeitung **27**, 554 (1903); Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **36**, 1029 (1904). — Ref. Zentralbl. **1905**, I, 94. — Tschugaeff u. Budrick, diese Annalen **388**, 280 (1912).

[1]) Schimmels Ber. 1900, I, 55.

[2]) Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **32**, 362 (1900). — Ref. Chem.-Zeitung **24**, 542 (1900).

Digitized by Google

wasserstoffs, ähnlich wie die des Bornylens aus dem Borneol, nicht möglich ist. Sollte darum die Kohlenwasserstoffbildung auch hier ohne Umlagerungen[1]) stattfinden, so könnte man eher die Entstehung eines dreicyclischen Kohlenwasserstoffs der Formel



erwarten. Diese Formel kommt aber nach Aschan[2]) dem β-Pinolen oder Cyclofenchen zu und man konnte in Anbetracht der Mitteilung Tschugaeffs daher hoffen, diesen Kohlenwasserstoff nach der genannten Methode in reinem Zustande und in guter Ausbeute zu bekommen.

Ganz so einfach war das jedoch nicht, denn bei der Trockendestillation des Xanthogenats gewann ich zwar einen Kohlenwasserstoff in guter Ausbeute, der aber den von Tschugaeff erwähnten Siedepunkt nicht hatte, sondern sich bei dem Fraktionieren in viele verschiedene Fraktionen mit Ansammlung bei 142,5—144,5° und 153 bis 157,5° zerlegen ließ.

Schon die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen, niedriger siedenden Fraktionen (139—147°) zeigten, daß man es hier hauptsächlich mit dem erwarteten dreicyclischen Kohlenwasserstoffe zu tun hatte. Durch wiederholte Oxydation gelang es mir auch, die letzten Reste des höher siedenden Kohlenwasserstoffes aus diesen Fraktionen zu entfernen. Der reine dreicyclische Kohlenwasserstoff aus dem *D,l*-Fenchylalkohol zeigte sich darauf als schwach rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +0{,}77°$) und könnte demnach als *d-Cyclofenchen* bezeichnet werden. Die Identität dieses dreicyclischen Kohlenwasserstoffes mit dem von

[1]) Vgl. Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3333 (1899); **35**, 2474 (1902).

[2]) Diese Annalen 387, 25 (1912).

Digitized by Google

mir nach anderen Methoden aus dem *D,l*-Fenchylalkohol bereiteten dreicyclischen Kohlenwasserstoffe ergibt sich teils aus den ähnlichen physikalischen Eigenschaften, teils daraus, daß von beiden dasselbe feste Dibromid bereitet werden konnte, welches mit dem von Wallach[1]) aus dem *l,α*-Fenchen bereiteten Dibromid identisch ist.

Der Zusammenhang, der, hieraus zu urteilen, zwischen dem *d*-Cyclofenchen und dem *l,α*-Fenchen zu bestehen scheint, tritt auch darin hervor, daß, wenn HCl an das *d*-Cyclofenchen addiert und der Kohlenwasserstoff aus dem entstandenen Hydrochlorid mit *o*-Toluidin wieder regeneriert wird, das *d*-Cyclofenchen gar nicht oder wenigstens nur in sehr kleiner Menge entsteht, man dagegen, wie ich schon in einer vorläufigen Mitteilung[2]) berichtet habe, als Hauptprodukt ein sehr reines *l,α*-Fenchen bekommt. — Mit Äthylnitrit und Salzsäure reagiert das Cyclofenchen gar nicht.

In den höheren Fraktionen konnte ich wieder die Gegenwart des *l,α-Fenchens* feststellen. Bei der Herstellung von Hydrochlorid und dessen Zerlegung mit *o*-Toluidin entstand derselbe Kohlenwasserstoff.

Bei dem Fraktionieren bekam ich, neben den genannten Hauptfraktionen, noch einige Zwischenfraktionen. Die Frage, ob diese Zwischenfraktionen noch andere Kohlenwasserstoffe enthielten oder nur Gemische von den genannten zwei Kohlenwasserstoffen seien, versuchte ich durch deren Behandlung mit Brom festzustellen. Wie ich schon erwähnt habe, geben reines *d*-Cyclofenchen und *l,α*-Fenchen dasselbe feste Dibromid in an-

---

[1]) Diese Annalen **362**, 182, 199 (1908). — Im Anschluß an die hier angewandte Bezeichnung der beiden semicyclischen Fenchene nach Komppa u. Roschier (vgl. S. 279 Anm. 1) will ich in dem folgenden das aus dem α-Fenchen oder dem Cyclofenchen bereitete Dibromid mit α-Fenchendibromid bezeichnen, um es von dem neuen Dibromid, das ich aus dem β-Fenchen bereitet habe, zu unterscheiden.

[2]) Finska Kem.-samf. Medd. **25**, 128 (1916).

Digitized by Google

nähernd gleicher Ausbeute. und da ich nun fand, daß dasselbe auch bei den Zwischenfraktionen stattfand, glaube ich berechtigt zu sein, daraus den Schluß zu ziehen, daß man es hier nur mit Gemischen von *d*-Cyclofenchen und *l,α*-Fenchen zu tun hatte.

Früher erwähnte ich schon, daß *d*-Cyclofenchen und *l,α*-Fenchen beide mit HCl dasselbe Hydrochlorid geben, aus dem der letztgenannte Kohlenwasserstoff mit *o*-Toluidin regeneriert werden kann. Da nun der Rohkohlenwasserstoff nur die beiden genannten Fenchene enthielt, *so hat man hier eine sehr bequeme Methode zur Herstellung von reinem l,α-Fenchen.* Es ist hierbei gar nicht nötig, den Rohkohlenwasserstoff zu fraktionieren, sondern man bereitet aus ihm ganz einfach das Hydrochlorid und regeneriert dann wieder den Kohlenwasserstoff mit *o*-Toluidin. Das erhaltene *l,α*-Fenchen hatte ganz dieselben Eigenschaften wie das reine *l,α*-Fenchen (*D,l*-Fenchen) Wallachs[1]) aus dem Fenchylamin. Diese neue Methode zur Herstellung von reinem *l,α*-Fenchen scheint mir jedoch etwas einfacher als die Methode Wallachs zu sein, besonders weil kein sorgfältiges Fraktionieren nötig ist.

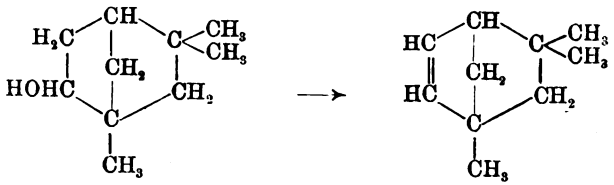
Fenchene aus dem Isofenchylalkohol.

Die wichtige Frage, welche Fenchene man unter verschiedenen Bedingungen aus dem Isofenchylalkohol bekommen kann, ist vorläufig sehr wenig untersucht worden. Bertram und Helle[2]) haben durch Erhitzung von Isofenchylalkohol in Benzollösung mit $ZnCl_2$ einen bei 154—156° siedenden Kohlenwasserstoff erhalten, in dem Wallach[3]) später unreines *d,β-Fenchen* (*D,d*-Fenchen) erkannte. Der Umstand, daß man bei der Wasserabspaltung (wenn auch nicht mit $ZnCl_2$) auch aus dem Fenchylalkohol von den höher siedenden Kohlenwasser-

[1]) Diese Annalen **362**, 181 (1908).
[2]) Journ. prakt. Chem. **61**, 303 (1900).
[3]) Diese Annalen **362**, 192 (1908).

Digitized by Google

stoffen hauptsächlich *d,β*-Fenchen und nur sehr wenig *l,α*-Fenchen bekommt, gab mir den Anlaß, den Isofenchylalkohol in der Kälte mit PCl_5 umzusetzen und das Produkt dann mit *o*-Toluidin zu behandeln, d. h. unter denselben Bedingungen zu arbeiten[1]), bei denen man aus dem Fenchylalkohol hauptsächlich das *l,α*-Fenchen bekommt. Außerdem schien es mir wichtig, Kohlenwasserstoff aus dem Isofenchylalkohol nach der Xanthogenatmethode zu bereiten, weil man dabei — ähnlich der Bildung von Bornylen aus dem Borneol — die Entstehung des schon früher erwähnten neuen Kohlenwasserstoffs, Isofenchylen, erwarten konnte:



Fenchene, über das Isofenchylchlorid hergestellt.

Eine Behandlung des Isofenchylalkohols mit PCl_5 ist früher von Kondakow[2]) unternommen, der aber aus dem entstandenen Chlorid mit alkoholischem Kali nur wenig Kohlenwasserstoff gewann.

Bei dem von mir ausgeführten Versuch, wobei das Isofenchylchlorid mit *o*-Toluidin zersetzt wurde, entstand aber in guter Ausbeute ein bei 150—153° siedender Kohlenwasserstoff mit einer positiven Drehung von annähernd + 63°, der durch Permanganatoxydation als *d,β*-Fenchen erkannt wurde. Daß *dieses d,β-Fenchen sehr rein war*, folgt nicht nur aus der starken Drehung[3]), sondern auch daraus, daß die bei der Oxydation in ziemlich guter Ausbeute entstandene *d*-Oxy-*β*-fenchen-

[1]) Wallach, diese Annalen **315**, 281 (1901).

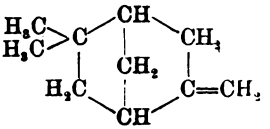
[2]) Journ. prakt. Chem. **75**, 542 (1907).

[3]) Vgl. Wallach, diese Annalen **302**, 377 (1898). — Bertram u. Helle, Journ. prakt. Chem. **61**, 303 (1900). — Sandelin, diese Annalen **396**, 297 (1913).

Digitized by Google

säure hohe Reinheit aufwies und daß der bei einer unvollständigen Oxydation wiedergewonnene Kohlenwasserstoff ganz dieselben Eigenschaften wie die Ausgangssubstanz hatte. Das reine *d,β*-Fenchen gab mit Brom *ein neues, festes Dibromid*, mit HCl ein flüssiges Hydrochlorid, aus dem man mit *o*-Toluidin das *d,β*-Fenchen wiedergewinnen konnte, und mit Äthylnitrit und Salzsäure *ein festes Nitrosochlorid.*

Die Entstehung eines festen Nitrosochlorids aus dem *d,β*-Fenchen mit der Konstitution[1])



bietet übrigens ein besonderes Interesse dar, weil Meyer[2]) behauptet, daß Kohlenwasserstoffe mit der Doppelbindung in den Stellungen

$$>C{=}CH_2 \qquad -C{=}CH- \qquad -CH{=}CH_2$$

keine festen Nitrosochloride geben, und Weyl[3]) wieder angibt, daß feste Nitrosochloride hauptsächlich in Gegenwart der Gruppe $R_2C{:}CHR$ entstehen.

Daß es bei den genannten Regeln an Genauigkeit fehlt, ist jedoch schon früher von Wallach[4]) gezeigt worden, der auch feste Nitrosochloride von vielen monocyclischen Kohlenwasserstoffen[5]) mit der Doppelbindung in derselben Lage wie bei dem *d,β*-Fenchen, hergestellt hat. Aus irgend einem Fenchene hat man früher feste Nitrosochloride nicht hergestellt.[6]) Im nachfolgenden soll

[1]) Vgl. Roschier, Techn. Dissert. Helsingfors 1917, S. 30.

[2]) H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen. 2. Aufl. Berlin 1909, S. 939.

[3]) Th. Weyl, Die Methoden der organ. Chemie II. Leipzig 1911, S. 639.

[4]) Terpene und Campher. 2. Aufl. Leipzig 1914, S. 73.

[5]) Vgl. z. B. diese Annalen **345**, 152 (1906); **347**, 322—34 (1906); **365**, 267 (1909).

[6]) Vgl. Bertram u. Helle, Journ. prakt. Chem. **61**, 293 (1900). — Aschan, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2751, 2754 (1907).

Digitized by Google

noch ein zweites Fenchen (Isofenchylen) erwähnt werden, das eine Ausnahme von den genannten Regeln darstellt.

Fenchene, nach der Xanthogenatmethode hergestellt.

Das nach der Xanthogenatmethode Tschugaeffs hergestellte Isofenchylxanthogenat konnte nicht einmal im Vakuum ohne Zersetzung destilliert werden. Es wurde darum ohne Reindarstellung trocken destilliert und gab dabei in reinem Zustande die aktive Form des erwarteten Isofenchylens, dessen physikalische Eigenschaften mit denjenigen des niedrig siedenden Fenchens von Kondakow und Lutschinin[1]) völlig übereinstimmten. Bei der Permanganatoxydation gab das hier vorliegende *l*-Isofenchylen in guter Ausbeute die *cis,l*-Isofenchosäure, was noch mehr die Richtigkeit der schon oben für dasselbe angenommenen Konstitutionsformel bestätigte.

Aus dem reinen *l*-Isofenchylen bekam ich in guter Ausbeute ein festes Nitrosochlorid und ein festes Nitrosat, letzteres jedoch in ziemlich schlechter Ausbeute. Mit Brom ergab das Isofenchylen nur flüssige Produkte, und mit HCl entstand daraus ein flüssiges Hydrochlorid, das mit *o*-Toluidin in schlechter Ausbeute ein unreines Isofenchylen zurücklieferte.

Nachdem meine vorläufige Mitteilung[2]) über das Isofenchylen schon gedruckt war, fand ich, daß es auch Nametkin und Roschentsewa[3]) gleichzeitig mit mir gelungen war, das Isofenchylen oder *das Fenchylen*, wie die erwähnten Forscher diesen Kohlenwasserstoff nennen, aus dem Isofenchylalkohol herzustellen.

Das β-Pinolen.

Das von mir aus niedrig siedenden Fenchenfraktionen verschiedener Herstellung isolierte dreicyclische

[1]) Chem. Zeitung 25, 131 (1901). — Journ. prakt. Chem. 75, 540 (1907).

[2]) Finska Kem.-samf. Medd. 25, 127 (1916).

[3]) Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 48, 451 (1916).

Digitized by Google

Fenchen stimmt in seinen physikalischen Eigenschaften sehr gut mit dem von Aschan[1]) aus dem flüssigen Pinenhydrochlorid hergestellten β-Pinolen überein. Es schien mir jedoch interessant, zu untersuchen, ob man auch von dem β-Pinolen das α-Fenchendibromid herstellen könnte, das sich ja für mein Cyclofenchen als sehr charakteristisch gezeigt hatte. Durch das Entgegenkommen des Herrn Prof. O. Aschan, wofür ich sehr dankbar bin, bekam ich eine Probe des kostbaren β-Pinolens aus dem Pinenhydrochlorid und konnte in der Tat zeigen, daß dasselbe mit Brom zwei feste Dibromide gab, von denen das eine mit dem *l*,α-Fenchendibromid, das andere mit der inaktiven Form desselben Dibromids identisch war. Hierdurch wurde es also bewiesen, daß das β-Pinolen von Aschan und mein dreicyclischer Kohlenwasserstoff aus dem *D,l*-Fenchylalkohol identisch waren, mit dem Unterschiede jedoch, daß *mein Kohlenwasserstoff schwach rechtsdrehendes d-Cyclofenchen, das β-Pinolen wieder ein Gemisch von dem l-Cyclofenchen und dem d,l-Cyclofenchen war.* Hiermit stimmte es auch überein, daß das β-Pinolen von Aschan bei einer genauen Untersuchung eine deutliche, wenn auch sehr schwache Linksdrehung zeigte.

Das α-Fenchendibromid.

Im vorigen habe ich schon mehrmals hervorgehoben, daß das Cyclofenchen und α-Fenchen dasselbe feste Dibromid geben.

Um womöglich eine Auffassung über die Konstitution dieser Verbindung zu erhalten, versuchte ich die Halogene aus dem Molekel des letzteren auszutreiben. Nach einigen vergeblichen Versuchen mit metallischem Natrium wandte ich mich hierbei zu einer Behandlung des Dibro-

[1]) Öfversigt af Finska Vet. Soc. Förh. 51, Afd. A. Nr. 9 (1908 bis 1909). — Ref. Zentralbl. 1909, II, 26; diese Annalen 387, 24 bis 49 (1912).

Digitized by Google

mids mit Zink und Alkohol, also zu derselben allgemeinen Methode, die Godlewski und Wagner[1]) bei der Herstellung von Cyclen aus dem Pinendibromid anwenden und die Godlewski[2]) auf das Camphendibromid übertragen hat.[3])

Bei der letztgenannten Arbeit bekam Godlewski:

1. ein bei 157—164° siedendes, festes Gemisch von Camphen und einen bei 157—158° schmelzenden, gegen $KMnO_4$ resistenten Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$;

2. ein schweres Öl von dem Siedep. 200—210°, und, nachdem einige Krystalle eines Monobromids $C_{10}H_{17}Br$ auskrystallisiert waren, mit einem Bromgehalt von etwa 11 Proz.

Als ich diese Reaktion mit dem α-Fenchendibromid ausführte, verlief sie ganz wie bei dem Camphendibromid. So gelang es mir, durch Destillieren eine niedrigere Kohlenwasserstofffraktion und eine über 200° siedende zweite Fraktion, die einen Bromgehalt von etwa 11 Proz. hatte, abzuscheiden. Bei der Oxydation der niedrigeren Fraktion mit $KMnO_4$ entstand die *l*-Oxy-α-fenchensäure, woraus hervorgeht, daß diese Fraktion das *l*,α-Fenchen enthielt. Von Permanganat unangegriffen blieb außerdem ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ zurück, welcher

---

[1]) Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 29, 121 (1897). — Ref. Zentralbl. 1897, I, 1055. — Godlewski, Cyclen. Dissert. Warschau 1903, S. 16.

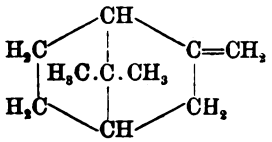
[2]) Dissert. Warschau 1903, S. 52; Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 37, 459 (1905). — Ref. Chem.-Zeitung 29, 788 (1905).

[3]) Hier mag auch erwähnt werden, daß Kondakow [Journ. prakt. Chem. 79, 276 (1909)] bei der Behandlung von Fenchylalkohol mit HBr als Nebenprodukt ein festes Dibromid erhalten hat, welches mit dem α-Fenchendibromid identisch zu sein scheint. Kondakow hat auch gesagt, er wolle von diesem Dibromid das Fenchocyclen herzustellen versuchen, hat aber später keine weiteren Untersuchungen hierüber mitgeteilt.

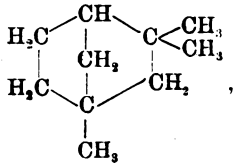
Digitized by Google

sich als mit dem Fenchan von Kishner[1]), Wolff[2]) und Nametkin[3]) identisch zeigte.

Der Nachweis der beiden Kohlenwasserstoffe, α-Fenchen und Fenchan, welche verschiedene Kohlenstoffskelette



α-Fenchen



Fenchan

enthalten, unter den Reaktionsprodukten des α-Fenchendibromids mit Zink und Alkohol, gestattet leider keine sicheren Folgerungen über die Konstitution des α-Fenchendibromids. Die interessante Frage, ob das α-Fenchendibromid dasselbe Kohlenstoffskelett wie α-Fenchen besitzt oder ob bei seiner Bildung eine Umlagerung stattfindet, wie es Kondakow[4]) vermutet hat, kann ich daher vorläufig nicht beantworten.

II. Experimenteller Teil.

Das *D-Fenchon*, das ich als Rohmaterial bei meiner Arbeit benutzte, entstammte drei verschiedenen Quellen: 1. von der Kahlbaumschen Firma, 2. von Becker und Co. in Stockholm und 3. aus Fenchelöl von der Apotheke „Vasen“ in Stockholm. Dieses Fenchelöl hatte eine helle, gelbgrüne Farbe und die physikalischen Eigenschaften:

$$d_4^{20} = 0{,}969;\ n_D^{17} = 1{,}52247;\ [\alpha]_D^{17} = +12{,}4^0.$$

Dasselbe wurde nach Wallach[5]) verarbeitet und ich erhielt aus 4 kg Fenchelöl 275 g = 6,9 Proz. D-Fenchon.

---

[1]) Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **43**, 592 (1911). — Ref. Zentralbl. **1911**, II, 363.

[2]) Diese Annalen **394**, 96 (1912).

[3]) Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **47**, 1596 (1915). — Ref. Zentralbl. **1916**, II, 253.

[4]) Journ. prakt. Chem. **79**, 277 (1909).

[5]) Diese Annalen **263**, 131 (1891).

Digitized by Google

Die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen von mir angewandten Fenchone sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

D-Fenchon	Siedep.	Spez. Gew.	n_D^t	MR	$[\alpha]_D^t$
Nr. 1	190–192°	$d_{15} = 0{,}948$	1,46257 (21,0° C)	44,44	+ 63,21°
Nr. 2	190–190,5°	$d_4^{20} = 0{,}9455$	1,46286 (16,3° C)	44,18	+ 63,34°
Nr. 3	191–194°	$d_4^{20} = 0{,}9464$	1,46247 (18,0° C)	44,17	+ 57,60°

Für reines Fenchon berechnet man MR = 43,99.[1])

Bei der Reduktion des D-Fenchons zum *D,l-Fenchylalkohol* benutzte ich zunächst die Methode von Wallach[2]), ging aber später zu der Reduktion nach Gardner und Cockburn[3]) mit Natrium und Amylalkohol über, weil der feste Fenchylalkohol hierbei in besserer Ausbeute als bei der Anwendung von 96proz. Alkohol entstand.[4])

Der D,l-Fenchylalkohol wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert, im Saugtrichter filtriert und auf einem unglasierten Teller gepreßt. Nicht einmal der so gereinigte Fenchylalkohol mit dem Schmelzpunkt 44—45° war ganz ölfrei und er wurde darum in eine feste, gut krystallisierende Verbindung übergeführt.

Zu diesem Zweck wurden immer 50 g des D,l-Fenchylalkohols mit derselben Menge krystallisierter Oxalsäure 5 Stunden im Ölbad von 125° C erhitzt, also nach derselben Methode, die Zelinsky und Zelikow[5]) bei der Kohlenwasserstoffbereitung aus Borneol anwenden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, im Saug-

[1]) Hier wie immer ist das MR. aus den von Eisenlohr [Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 605 (1910)] angeführten Atomrefraktionen berechnet.

[2]) Diese Annalen 263, 143 (1891).

[3]) Journ. chem. Soc. 73, 276 (1898).

[4]) Mit absolutem Alkohol war die Ausbeute viel besser als mit dem 96prozentigen Alkohol, dieser stand mir aber nicht in genügenden Mengen fertig zu Gebote.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3253 (1901).

Digitized by Google

trichter filtriert und mit wenig Alkohol gewaschen. Je nach dem Reinheitsgrad des angewandten D,l-Fenchylalkohols bekommt man verschiedene Mengen festen Oxalats. Bei der Anwendung von ziemlich reinem D,l-Fenchylalkohol mit dem Schmelzpunkt 43—45° entstand im besten Falle aus 50 g Alkohol 52 g Oxalat, d. h. 88,5 Proz. der theoretischen Ausbeute. Das *Fenchyloxalat* war leicht löslich in Äther, Ligroin, Aceton, Benzol und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert und nahm dann den konstanten Schmelzpunkt von 92,5—93,5° an. Die Lichtdrehung war:

s = 1,5348 g; S (Benzol) = 11,9129 g; p = 11,413 g; l = 2 dm;
$\alpha_D^{19°} = -9{,}90°$; $d_4^{19°} = 0{,}8939$; $[\alpha]_D^{19°} = -48{,}52°$.

1,164 g verbrauchten bei Verseifung 6,39 cm³ $^n/_1$-KOH-Lösung, während ein neutrales Oxalat der Formel $C_{22}H_{34}O_4$ 6,42 cm³ verlangt.

I. 0,1770 g gaben 0,4716 CO_2 und 0,1506 H_2O.
II. 0,1340 g „ 0,3584 CO_2 „ 0,1164 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{34}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	72,88	72,69	72,97
H	9,46	9,52	9,72

Aus dem umkrystallisierten Oxalat wurde der D,l-Fenchylalkohol durch Erhitzen mit alkoholischem Kali regeneriert. Er siedete konstant bei 201—202° und erstarrte sofort in der Vorlage zu *einer vollkommen harten Krystallmasse* mit dem Schmelzpunkt 46,5—47° und der Drehung:

s = 1,6585 g; S (Alkohol) = 12,9322 g; p = 11,367%; l = 2 dm;
$\alpha_D^{19°} = -2{,}43°$; $d_4^{19°} = 0{,}8258$; $[\alpha]_D^{19°} = -12{,}93°$.[1])

[1]) Vgl. Wallach, diese Annalen **263**, 145 (1891); **284**, 331 (1895); Bouchardat u. Tardy, Bull. soc. chim. [3] **13**, 768 (1895); Gardner u. Cockburn, Journ. chem. Soc. **73**, 276 (1898); Bertram u. Helle, Journ. prakt. Chem. **61**, 295 (1900); Kondakow u. Lutschinin, Journ. prakt. Chem. **62**, 3 (1900); Kondakow u. Schindelmeiser, Journ. prakt. Chem. **75**, 536 (1907); Blumann u. Zeitschel, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2701 (1909); Tschugaeff, Zeitsch. f. phys.

Digitized by Google

Im ganzen bekam ich aus 616 g reinem Oxalat 502 g reinen D,l-Fenchylalkohol, oder 95,8 Proz. der theoretischen Menge.

Aus *L,d-Fenchylalkohol* wurde in derselben Weise ein festes Oxalat hergestellt. Nach zwei Umkrystallisationen aus Alkohol hatte dasselbe den Schmelzpunkt 92—93° und die Drehung:

$$s = 1{,}3595\ g;\ S\ (Benzol) = 6{,}1807\ g;\ p = 18{,}03\,\%;\ l = 0{,}5\ dm;$$
$$\alpha_D^{29} = +3{,}90°;\ d_4^{29} = 0{,}9039;\ [\alpha]_D^{29} = +48{,}24°.$$

5 g der letztgenannten Verbindung wurden mit 5 g reinem D-l-Fenchyloxalat gemischt und in heißem Alkohol aufgelöst, woraus *das racemische Oxalat* in langen, blattähnlichen Krystallen mit dem Schmelzp. 100,5—101,5° auskrystallisierte. Durch Verseifen des Oxalats mit alkoholischem Kali entstand der reine, racemische Fenchylalkohol als eine vollkommen ölfreie, harte Krystallmasse mit dem Siedepunkt 200—201° (755 mm) und dem Schmelzpunkt 35,5—37°.[1])

Fenchene aus dem Fenchylalkohol.

Über die Halogenverbindungen hergestellt.

D-Fenchene nach Wallach.

Unter 150° siedende Vorläufe[2]) von Fenchenen, die nach Wallach in Ligroinlösung hergestellt waren, wurden mit einem guten Deflegmator fraktioniert. Die Eigenschaften der bei der achten Destillation erhaltenen Fraktionen erscheinen in der folgenden Tabelle:

Chem. **76**, 471 (1911); Ipatjew, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3209 (1912); Sandelin, diese Annalen **396**, 296 (1913); Toivonen, Dissert. Helsingfors 1915, S. 52; Nametkin, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1603 (1915) — Ref. Zentralbl. **1916**, II, 255.

[1]) Vgl. Wallach, diese Annalen **272**, 107 (1892); Sandelin, diese Annalen **396**, 315 (1913); Komppa u. Roschier, Annal. Acad. Scient. Fen. Ser. A. Tom. VII Nr. 14, S. 5 (1916); Roschier, Techn. Dissert. Helsingfors 1917, S. 60.

[2]) Diese Vorläufe hatte ich von den Herren Dr. A. E. Sandelin, Mag. Phil. S. Süntola und Dr. N. Toivonen bekommen, wofür ich ihnen hier meinen besten Dank ausspreche.

Digitized by Google

Siedep. 754 mm	Menge g	d_4^{20}	n_D^t	MR	$[\alpha]_D^t$
137—139°	2,4	0,8289	1,44676 (17,8° C)	43,78	—
139—141°	7,8	0,8398	1,44976 (18,7° C)	43,51	− 3,07° (19° C)
141—143°	22,5	0,8499	1,45206 (18,9° C)	43,19	− 3,53° (19° C)
143—145°	29,4	0,8537	1,45388 (19,2° C)	43,16	− 4,52° (19° C)
145—147°	22,3	0,8564	1,45738 (19,4° C)	43,31	− 6,42° (19° C)
147—149°	12,9	0,8577	1,46038 (18,7° C)	43,47	− 6,97° (20° C)
149—151°	12,2	0,8598	1,46326 (20,0° C)	43,65	− 8,05° (20° C)
151—153°	8,3	0,8624	1,46642 (21,0° C)	43,81	− 9,53° (20° C)
153—156°	23,6	0,8655	1,46936 (21,3° C)	43,90	−12,39° (20° C)

Berechnet für $C_{10}H_{16}$: MR = 43,51.

Der Geruch der zwei niedrigsten Fraktionen schien anzugeben, daß dieselben von dem als Lösungsmittel angewandten Ligroin noch nicht ganz frei waren.

Schon die MR der Fraktionen 141—143° und 143 bis 145° zeigt, daß sie einen dreicyclischen Kohlenwasserstoff enthalten. Um dieses sicher festzustellen, wurden 10 g der Fraktion 141—143° mit 15 g $KMnO_4$ und 300 cm^3 Wasser geschüttelt. Nach 24 Stunden wurde die Masse mit $NaHSO_3$ entfärbt und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurden 4,7 g unangegriffenes Öl mit folgenden Eigenschaften abgesondert:

Siedep. 140,5—142,5° (755 mm); $d_4^{20} = 0{,}8494$; $n_D^{18{,}8} = 1{,}45056$; MR = 43,08; $[\alpha]_D^{21} = -0{,}82°$.

Diese physikalischen Eigenschaften zeigen deutlich, daß man es hier mit dem Cyclofenchen[1]) zu tun hatte. Die kleine Linksdrehung zeigt jedoch, daß es von anderen Fenchenen nicht ganz frei war, denn wie ich später zeigen will, hat das reine Cyclofenchen aus dem D,l-Fenchylalkohol eine schwache positive Drehung. Um es sicher zu identifizieren, wurden mit dem Cyclofenchen noch folgende Versuche ausgeführt.

0,72 g wurden in $CHCl_3$ gelöst und bei guter Ab-

[1]) Die Eigenschaften des reinen Cyclofenchens werden weiter unten angegeben.

Digitized by Google

kühlung mit der theoretischen Menge von ebenfalls in $CHCl_3$ gelöstem Brom versetzt. Dann wurde trockne Luft durch die Masse gesaugt, bis alles $CHCl_3$ abgedampft war, und der Rückstand mit Alkohol angerührt. Nach 24 Stunden wurde die halbfeste Masse auf einen Teller gepreßt; dabei blieben 0,259 g festes Dibromid = 16,5 Proz. der theoretischen Ausbeute zurück. Nach einer Umkrystallisation aus Alkohol hatte es den Schmelzpunkt 86,5—87,5° und gab keine Schmelzpunktsdepression mit aus l,α-Fenchen hergestelltem d,α-Fenchendibromid.

$s = 0{,}1562$ g; S (Essigester) = 5,8431 g; $p = 2{,}604\,\%$; $l = 0{,}5$ dm; $\alpha_D^{19} = +0{,}51°$; $d_4^{20} = 0{,}9102$; $[\alpha]_D^{19} = +43{,}00°$.[1])

Noch übrig gebliebenes Cyclofenchen wurde in wasserfreiem Äther gelöst und bei — 18° C mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nachdem der Äther mit trockner Luft abgedampt war, wurden 4 g o-Toluidin hinzugefügt und nach 24 Stunden destilliert, bis die Temperatur auf 197° gestiegen war. Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure und mit Sodalösung gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und über metallischem Natrium destilliert. Bei 150—156° destillierten 2,6 g chlorfreie Substanz mit den Eigenschaften über:

$d_4^{20} = 0{,}8597$; $n_D^{20} = 1{,}46780$; MR = 44,02; $[\alpha]_D^{20} = -23{,}73°$.

Diese Zahlen zeigen deutlich, daß man es mit dem erwarteten l,α-Fenchen zu tun hat.[2])

L-Fenchene nach Wallach.

Ich hatte zu meiner Verfügung auch einige Vorläufe der aus dem L,d-Fenchylalkohol hergestellten L-Fenchene.[3])

---

[1]) Vgl. Wallach, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908, S. 23; diese Annalen **362**, 182 (1908); Kondakow, Journ. prakt. Chem. **79**, 276 (1909).

[2]) Vgl. den Abschnitt über die nach der Xanthogenatmethode aus dem Fenchylalkohol hergestellten Fenchene.

[3]) Auch diese waren mir durch die Gefälligkeit der Herren Dr. A. E. Sandelin und Dr. N. Toivonen überlassen worden.

Digitized by Google

Aus denselben bekam ich nach siebenmaligem Fraktionieren folgende 8 Fraktionen:

Siedep.	Menge g	d_4^{20}	n_D^t	MR	$[\alpha]_D^t$
137—143°	3,7	0,8446	1,45026 (20,7° C)	43,38	+ 4,12° (21° C)
143—145°	5,9	0,8554	1,45438 (21,0° C)	43,19	+ 5,57° (21° C)
145—147°	7,8	0,8584	1,45618 (21,6° C)	43,21	+ 7,07° (21° C)
147—149°	7,0	0,8600	1,45848 (21,8° C)	43,32	+ 8,50° (21° C)
149—151°	6,9	0,8623	1,46321 (20,9° C)	43,55	+ 9,55° (19° C)
151—153°	5,4	0,8640	1,46489 (23,5° C)	43,71	+ 9,32° (19° C)
153—155,5°	13,0	0,8664	1,46876 (22,3° C)	43,85	+ 8,23° (19° C)
155,5—159°	17,4	0,8675	1,47092 (23,2° C)	44,00	+ 6,40° (19° C)

Um das l,α-Fenchendibromid zu erhalten, wurde die Fraktion 153—155,5°, welche wahrscheinlich d,α-Fenchen enthielt, mit Brom versetzt. Das in einer Ausbeute von 5 Proz. entstandene Dibromid wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 86—87°, während Wallach[1]) den Schmelzpunkt 87—88° angibt, sowie die Drehung:

$s = 0{,}2693$ g; S (Essigester) = 4,7222 g; $p = 5{,}395\,\%$; $l = 0{,}5$ dm; $\alpha_D^{19} = -1{,}07°$; $d_4^{20} = 0{,}9215$; $[\alpha]_D^{19} = -43{,}01°$.

50 mg dieses Dibromids wurden mit 50 mg des d,α-Fenchendibromids gemischt und aus Alkohol umkrystallisiert. Das entstandene, racemische Dibromid hatte den Schmelzpunkt 60—61,5°, während Wallach[2]) für dasselbe den Schmelzpunkt 62° angegeben hat.

Ganz in derselben Weise wie bei den D-Fenchenen wurde auch hier eine der niedriger siedenden Fraktionen, 145—147°, mit $KMnO_4$ oxydiert. Nach dem Destillieren mit Wasserdampf blieben hierbei aus 6,7 g Substanz 3,1 g unangegriffenes Cyclofenchen mit folgenden Eigenschaften zurück:

Siedep. 142,8—147°; $d_4^{20} = 0{,}8587$; $n_D^{20{,}2} = 1{,}45442$; MR = 42,99; $[\alpha]_D^{20} = +3{,}54°$.

[1]) Diese Annalen **362**, 199 (1908).

[2]) a. a. O. S. 200.

Digitized by Google

Die physikalischen Eigenschaften, besonders der Siedepunkt und die Drehung, deuteten darauf hin, daß dieser Kohlenwasserstoff noch nicht rein war, gleichzeitig wurde er aber deutlich als Cyclofenchen charakterisiert. Bei der Behandlung mit Brom entstand daraus festes Dibromid in einer Ausbeute von 15,0 Proz., welches nach einem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 86,5—87,5° hatte und mit dem l,α-Fenchendibromid aus der Fraktion 153—155,5° keine Schmelzpunktsdepression gab.

Fenchene, durch direktes Wasserabspalten hergestellt.

Mit Aluminiumphosphat.

50 g D,l-Fenchylalkohol wurden in einem mit Deflegmator versehenen Kolben mit 13 g Aluminiumphosphat gemischt und in einem Metallbad auf 210° erhitzt, wobei ein Gemisch von Öl und Wasser langsam destillierte. Das Destillat wurde mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert. Der über 160° siedende Rückstand wurde zu dem Aluminiumphosphat zurückgegossen und in dem Metallbad wieder erhitzt. Im ganzen entstanden bei dem Versuche 38,5 g von unter 160° siedendem Kohlenwasserstoff, oder 87,2 Proz. der theoretischen Ausbeute. Die physikalischen Eigenschaften der drei unter 160° genommenen Fraktionen gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

Siedep.	Menge g	Ausbeute %	d_4^{20}	n_D^{19}	MR	$[\alpha]_D^{19}$
143—150°	11,7	26,5	0,8609	1,46168	43,42	+ 5,45°
150—155°	17,6	39,9	0,8617	1,46297	43,49	+ 4,41°
155—160°	9,2	20,8	0,8724	1,46662	43,25	+ 4,01°

Die höchstsiedende Fraktion war nicht ganz frei von Fenchylalkohol.

Mit Kaliumbisulfat.

40 g D,l-Fenchylalkohol wurden mit 15 g $KHSO_4$ gemischt und in einem Metallbad auf 200° erhizt. Auch

Digitized by Google

hier destillierte langsam ein Gemisch von Öl und Wasser. Wenn nichts mehr überging, wurden weitere 30 g des D,l-Fenchylalkohols und 8 g $KHSO_4$ hinzugefügt und wieder erhitzt. Das gewonnene Öl wurde mit einer Sodalösung gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und fraktioniert.

Siedep.	Menge g	Ausbeute %	d_4^{20}	n_D^{20}	MR	α_D^{20} (5 cm)	$[\alpha]_D^{20}$
142—150°	36,8	59,5	0,8575	1,45868	43,39	+ 3,59°	+ 8,37°
150—155°	8,4	13,6	—	1,46416	—	+ 7,22°	—
155—160°	4,0	6,5	—	1,46799	—	+ 7,60°	—

Die totale Ausbeute von Kohlenwasserstoff betrug in diesem Falle 79,6 Proz.

Die Tabellen zeigen, daß gute Ausbeuten von Kohlenwasserstoffen sowohl mit Aluminiumphosphat als mit Kaliumbisulfat erhalten werden. Die Menge unter 150° siedender Fenchene, denen ich besonders nachstrebte, war aber bei Anwendung der letztgenannten Verbindung erheblich größer. Eine größere Menge (230 g) über sein Oxalat gereinigter D,l-Fenchylalkohol wurde darum in Portionen von je 30—40 g mit $KHSO_4$ erhitzt. Hierbei entstanden 175 g Kohlenwasserstoff, gleich 86,2 Proz. der theoretischen Ausbeute. Nach siebenmaligem Fraktionieren blieben daraus 131,8 g, gleich 64,9 Proz. der theoretischen Ausbeute zurück. Wie sich dieses Kohlenwasserstoffgemisch in verschiedenen Fraktionen verteilte, geht aus der folgenden Tabelle hervor:

Siedep. (759 mm)	Menge g	Ausbeute %	d_4^{20}	n_D^t	MR	$[\alpha]_D^{26}$
139—141°	9,9	4,9	0,8489	1,44826 (24,7° C)	43,16	− 7,87°
141—143°	25,9	12,8	0,8520	1,44926 (25,8° C)	43,18	− 2,83°
143—145°	25,2	12,4	0,8540	1,45136 (25,8° C)	43,20	+ 2,92°
145—147°	13,8	6,8	0,8554	1,45468 (25,0° C)	43,37	+ 8,49°
147—149°	10,3	5,1	0,8569	1,45718 (25,7° C)	43,53	+ 12,63°
149—152°	16,8	8,3	0,8589	1,46098 (25,0° C)	43,71	+ 14,82°
152—155°	25,7	12,7	0,8618	1,46505 (26,0° C)	43,93	+ 17,01°
155—157°	4,2	2,1	0,8641	1,46721 (26,0° C)	43,99	+ 15,32°

Digitized by Google

I. 0,1375 g der Fraktion 141—143° gaben 0,4448 CO_2 und 0,1480 H_2O.

II. 0,1701 g der Fraktion 143—145° gaben 0,5503 CO_2 und 0,1812 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef. I	Gef. II
C	88,15	88,25	88,26
H	11,85	12,04	11,92

Oxydation der Fraktion 141—143°.

10 g Kohlenwasserstoff wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 13 g $KMnO_4$ und 300 cm^3 Wasser geschüttelt. Wenn die rote Farbe verschwunden war, wurden weitere 5 g $KMnO_4$ hinzugefügt und wieder 24 Stunden geschüttelt. Dann wurde die Lösung mit $NaHSO_3$ entfärbt und mit Wasserdampf destilliert, wodurch ein Destillat A und ein Rückstand B entstanden.

A. — Das mit Wasserdampf flüchtige Öl wurde noch zweimal mit $KMnO_4$ geschüttelt und mit Wasserdampf destilliert. Das noch unangegriffene Öl wurde separiert, mit $CaCl_2$ getrocknet und über Natrium destilliert. Es wurden 3,1 g Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Siedep. 141,5—142° (755 mm); $d_4^{20} = 0{,}8584$; $n_D^{22} = 1{,}45026$; MR = 42,74; $[\alpha]_D^{19} = +0{,}93°$.

Mit der theoretischen Menge Brom versetzt, gab dieses Cyclofenchen in einer Ausbeute von 10,6 Proz. ein festes Dibromid, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 86,5—87° hatte und mit d,α-Fenchendibromid aus dem l,α-Fenchen keine Schmelzpunktsdepression gab.

s = 0,1288 g; S (Essigester) = 6,1353 g; p = 2,056 %; l = 0,5 dm; $\alpha_D^{19} = +0{,}36°$; $d_4^{20} = 0{,}9080$; $[\alpha]_D^{19} = +38{,}53°$.

4,2 g Cyclofenchen aus einer anderen Portion wurden in Ätherlösung bei —18° C mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nachdem der Äther mit trockener Luft abgedampft war, erstarrte der Rückstand bei 0° und hatte nach Pressen auf einem unglasierten Teller

Digitized by Google

den Schmelzpunkt 15—17°. Dieses Hydrochlorid wurde mit o-Toluidin versetzt und nach einigen Stunden destilliert. Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und über Natrium destilliert. Ich erhielt dabei 3 g Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften:

Siedep. = 155—158°; $d_4^{20} = 0{,}8649$; $n_D^{25{,}8} = 1{,}46584$; MR = 43,83.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde durch folgende Versuche als l,α-Fenchen identifiziert:

1 g desselben wurde in Ätherlösung bei — 18° C mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Das entstandene, feste Hydrochlorid hatte den Schmelzp. 17—18°.

1,6 g desselben wurden wieder nach der Vorschrift von Aschan[1]) für das Isopinen bei 70° mit $KMnO_4$ oxydiert. Aus der mit $NaHSO_3$ entfärbten, filtrierten und auf dem Wasserbade eingedampften Lösung wurde mit Salzsäure eine organische Säure abgeschieden. Diese Säure hatte nach zweimaliger Umkrystallisation aus Wasser den Schmelzp. 152—154° und zeigte keine Schmelzpunktsdepression mit aus reinem l,α-Fenchen hergestellter, bei 153—153,5°[2]) schmelzender l-Oxy-α-fenchensäure.

B. — Die bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene Salzlösung wurde filtriert, auf dem Wasserbade eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Dabei entstanden 2,2 g einer zuerst öligen, bald aber erstarrenden, organischen Säure, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 173,5—174,5° hatte und mit bei 174—175°[3]) schmelzender cis-d,l-Isofenchosäure, die ich von Dr. A. E. Sandelin bekommen hatte, keine Schmelzpunktsdepression gab.

---

[1]) Öfversigt of Finska Vet. Soc. Förh. 51, Afd. A. Nr. 9, S. 10 (1908—09).

[2]) Vgl. Wallach, diese Annalen **284**, 333 (1895); **300**, 314 (1898); **302**, 377 (1898); **315**, 288 (1901); **362**, 184 (1908).

[3]) Vgl. Wallach, diese Annalen **362**, 200 (1908); Aschan, ebenda **387**, 51 (1912); Sandelin, ebenda **396**, 315 (1913); Roschier, Techn. Diss. Helsingfors 1917, S. 77.

Digitized by Google

0,1253 g gaben 0,2770 CO_2 und 0,0853 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	59,97	60,31
H	8,06	7,62

0,2467 g verlangten beim Titrieren 24,68 cm³ $^n/_{10}$-NaOH-Lösung, während sich für eine zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_4$ 24,65 cm³ berechnet.

Aus 0,3 g der Säure wurde nach Aschan[1]) das Anhydrid bereitet, welches nach einer Umkrystallisation aus Ligroin den Schmelzpunkt 95,5—96,5° hatte. Mit cis-d,l-Isofenchosäureanhydrid aus der von Dr. Sandelin bekommenen cis-d,l-Isofenchosäure gab es keine Schmelzpunktsdepression.

Oxydation der Fraktion 143—145°.

Diese Fraktion wurde in derselben Weise wie die niedriger siedende Fraktion oxydiert und enthielt auch dieselben zwei Kohlenwasserstoffe: nämlich schwach aktives Cyclofenchen und inaktives Isofenchylen.

Oxydation der Fraktion 152—155°.

3,75 g Kohlenwasserstoff wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 225 cm³ 3prozentiger Permanganatlösung turbiniert, mit $NaHSO_3$ entfärbt und mit Wasserdampf destilliert. Die gelbe Salzlösung wurde dann filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei 1,2 g schwerlösliche Kaliumsalze sich abschieden. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure entstand 0,1 g einer festen organischen Säure, welche nach Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 136—137° hatte und mit der später erwähnten d-Oxy-β-fenchensäure aus reinem d,β-Fenchen keine Schmelzpunktsdepression gab. Daß diese Säure, für welche Wallach[2]) den Schmelzpunkt 138—139° an-

[1]) Diese Annalen **387**, 53 (1912). — Vgl. auch Sandelin, ebenda **396**, 317 (1913).

[2]) Diese Annalen **302**, 378 (1898). — Vgl. auch Wallach, ebenda **263**, 152 (1891); **284**, 333 (1895); **315**, 293 (1901); **362**, 193 (1908).

Digitized by Google

gegeben hat, wirklich hier vorlag, wurde noch dadurch bewiesen, daß ihre nach Wallach[1]) bereitete Acetylverbindung den Schmelzpunkt 123—124° hatte, während er nach Wallach 122—124° sein soll.

Einwirkung von Brom auf die Fraktionen 149—152° und 152—155°.

Bei guter Abkühlung wurden in Chloroformlösung kleine Proben dieser Fraktionen mit der theoretischen Menge Brom versetzt und im Vakuum destilliert. Aus den bei 140—165° (bei 18 mm Druck) siedenden Fraktionen schieden sich allmählich einige Krystalle ab. Diese wurden filtriert, aus Alkohol umkrystallisiert und zeigten dann beide den Schmelzpunkt 86—87°. Eine Mischprobe mit d,α-Fenchendibromid aus dem l,α-Fenchen zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Wie ich schon früher erwähnt habe, kann das d,α-Fenchendibromid aus zwei verschiedenen Fenchenen, d-Cyclofenchen und l,α-Fenchen entstehen. Der niedrige Siedepunkt des Cyclofenchens macht es jedoch unwahrscheinlich, daß die Gegenwart dieses Kohlenwasserstoffes die Ursache zur Bildung des α-Fenchendibromids aus den genannten Fraktionen ist. Einer solchen Annahme widerspricht auch der Umstand, daß die niedriger siedende der beiden genannten Fraktionen das feste Dibromid in schlechterer Ausbeute (0,63 Proz.) als die höher siedende Fraktion (1,27 Proz.) gab. Es scheint darum wahrscheinlicher, daß die genannten Fraktionen einen kleinen Gehalt von dem l,α-Fenchen aufweisen. Hiermit stimmt es auch überein, daß die Rechtsdrehung der Fraktion 155—157° kleiner (+ 15,32°) als die der Fraktion 152—155° (+17,01°) ist.

Nach der Xanthogenatmethode hergestellt.

20 g über sein Oxalat gereinigter D,l-Fenchylalkohol wurden nach Tschugaeff[2]) in seinen Xanthogensäure-

[1]) Diese Annalen **315**, 293 (1901).

[2]) Vgl. z. B. Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3333 (1899); **33**, 3120 (1900).

Digitized by Google

ester übergeführt, wovon 28,5 g oder 90 Proz. der theoretischen Ausbeute entstanden. Der Fenchylxanthogensäureester bildet ein hellgelbes Öl von schwachem Geruch, das nicht einmal bei — 18° C erstarrte. Die physikalischen Eigenschaften waren:

Siedep. 159—160° (15 mm); $d_4^{20} = 1{,}0756$; $n_D^{20} = 1{,}54296$; MR = 71,60; $[\alpha]_D^{20} = -117{,}4°$

oder bei einer späteren Herstellung

Siedep. 162° (18 mm); $d_4^{20} = 1{,}0825$; $n_D^{19} = 1{,}54683$; MR = 71,51; $[\alpha]_D^{19} = -125{,}4°$.

I. 0,1602 g gaben 0,3424 CO_2 und 0,1220 H_2O.
II. 0,2397 g „ 0,5140 CO_2 „ 0,1774 H_2O.
III. 0,1655 g „ 0,3042 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_{20}S_2O$	Gef. I	II	III
C	58,96	58,31	58,50	—
H	8,25	8,52	8,28	—
S	26,24	—	—	25,24[1])

0,7923 g Fenchylxanthogenat wurden einige Stunden auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali verseift und verbrauchten hierbei 0,323 g KOH, während sich aus der Formel $C_{10}H_{17}O.CS.SCH_3$ ein Verbrauch von 0,364 g berechnet.

Das erhaltene Fenchylxanthogenat wurde nun in Mengen von 30—40 g durch Erhitzung in einem kleinen Kolben zersetzt, der von den Dämpfen einer bei 230° siedenden Fenchelölfraktion vollständig umgeben war. Der entstandene Kohlenwasserstoff wurde, um von leicht flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen befreit zu werden, zweimal destilliert, dann mehrere Stunden mit metallischem Natrium gekocht und wieder destilliert. Aus 223 g Fenchylxanthogenat entstanden 90 g Kohlenwasserstoff = 72,4 Proz. der theoretischen Ausbeute. Aus diesem Kohlenwasserstoff blieben dann nach siebenmaligem Fraktionieren 80,1 g oder 64,5 Proz. der theoretischen Ausbeute folgen-

[1]) Um bei der Schwefelbestimmung eine vollständige Zersetzung zu bewirken, mußte die Substanz mehrere Stunden bei einer Temperatur von 300° erhitzt werden.

Digitized by Google

der Fraktionen mit nachstehenden physikalischen Eigenschaften zurück:

Siedep.	Menge g	Ausbeute %	d_4^{20}	n_D^t	MR	$[\alpha]_D^t$
139—142,5°	11,9	9,6	0,8584	1,45472 (16,5° C)	42,88	− 2,74° (17° C)
142,5—144,5°	24,8	20,0	0,8592	1,45512 (17,5° C)	42,91	− 5,04° (17° C)
144,5—147°	8,7	7,0	0,8605	1,45812 (18,3° C)	43,12	−11,89° (17° C)
147—149°	5,3	4,3	0,8617	1,46131 (18,8° C)	43,34	−18,56° (17° C)
149—151°	4,0	3,2	0,8635	1,46559 (17,0° C)	43,52	−24,64° (18° C)
151—153°	4,0	3,2	0,8652	1,46895 (17,7° C)	43,74	−30,96° (18° C)
153—156°	10,8	8,7	0,8676	1,47289 (18,0° C)	43,94	−37,74° (18° C)
156—157,5°	10,6	8,5	0,8693	1,47505 (18,0° C)	44,03	−40,90° (18° C)

Herstellung von reinem d-Cyclofenchen.

Um ganz reines d-Cyclofenchen zu bekommen, wurde die Fraktion 139—142,5° mehrmals bei 55° C mit $KMnO_4$ turbiniert, wobei die negative Drehung allmählich in eine schwach positive überging. Die physikalischen Eigenschaften des über Natrium destillierten, reinen d-Cyclofenchens erscheinen in der folgenden Tabelle, welche zum Vergleich noch einmal die Eigenschaften des aus dem D,l-Fenchylalkohol mit $KHSO_4$ bereiteten d-Cyclofenchens sowie die des β-Pinolens nach Aschan[1]) und Östling[2]) und des inaktiven Cyclofenchens nach Roschier[3]) enthält:

Cyclofenchen	Siedep.	d_4^{20}	n_D^t	MR	$[\alpha]_D^t$
Aus dem Xanthogenat	140,6—141,4°	0,8586	1,45202 (19,3° C)	42,76	+0,77° (18° C)
Mit $KHSO_4$	141,5—142°	0,8584	1,45026 (22,0° C)	42,74	+0,93° (19° C)
Nach Aschan	141,5—143,5°	0,8588	1,44769 (20,0° C)	42,37	+0,28°
„ Östling	143,6—143,9°	0,8592	1,45133 (20,4° C)	42,69	—
„ Roschier	142—144°	0,8604	1,45204 (29,0° C)	42,69	—

[1]) Öfversigt af Finska Vet. Soc. Förh. 51, Afd. A. Nr. 9, S. 4 (1908—09); diese Annalen 387, 34 (1912).

[2]) Dissertation Helsingfors 1911, S. 59.

[3]) Techn. Diss. Helsingfors 1917, S. 78.

Digitized by Google

I. 0,1677 g gaben 0,5407 CO_2 und 0,1713 H_2O.
II. 0,1800 g „ 0,1881 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef. I	Gef. II
C	88,15	87,96	—
H	11,85	11,43	11,69

Aus dem reinen d-Cyclofenchen wurde durch *Hinzufügen von Brom* das feste d,α-Fenchendibromid in einer Ausbeute von 24,1 Proz. erhalten. Nach einer Umkrystallisation aus Alkohol hatte es den Schmelzpunkt 86—87° und gab mit dem Dibromid aus dem l,α-Fenchen keine Schmelzpunktsdepression.

s = 0,2547 g; S (Essigester) = 5,0996 g; p = 4,757 %; l = 0,5 dm;
$\alpha_D^{20} = + 0{,}88°$; $d_4^{20} = 0{,}9183$; $[\alpha]_D^{20} = + 40{,}3°$.

3,5 g reines d-Cyclofenchen wurden nach der Methode von Bertram und Wahlbaum *hydratisiert*. Der entstandene Ester hatte die Eigenschaften:

Siedep. 112—114° (27 mm); $d_4^{20} = 0{,}9651$; $n_D^{24,7} = 1{,}45692$;
MR = 55,58; $[\alpha]_D^{24,7} = - 16{,}27°$.[1])

Durch Verseifung wurden aus diesem Ester 2,2 g eines Alkohols erhalten, welcher den Siedep. 197—200° (764 mm) hatte, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ die cis-l-Isofenchosäure ergab und folglich l-Isofenchylalkohol darstellte. Die Drehung des halbfesten Alkohols war:

s = 0,8736 g; S (Alkohol) = 3,8141 g; p = 18,636 %; l = 0,5 dm;
$\alpha_D^{24} = - 1{,}38°$; $d_4^{20} = 0{,}8348$; $[\alpha]_D^{24} = - 17{,}81°$.

Eine auf einen Teller gepreßte Probe hatte den ziemlich niedrigen Schmelzpunkt 47—47,5°.

Aus 1,2 g d-Cyclofenchen wurde versucht, ein *Nitrosochlorid* nach Wallach[2]) zu bereiten. Die Alkohollösung des Kohlenwasserstoffes war jedoch die ganze Zeit farblos und beim Zusatz von Wasser wurde das d-Cyclofenchen unverändert wiedergewonnen.

---

[1]) Vgl. Bertram u. Helle, Journ. prakt. Chem. 61, 302 (1900); Kondakow, ebenda 65, 228 (1902); 75, 541 (1907).

[2]) Terpene und Campher. Zweite Aufl. Leipzig 1914, S. 70.

Digitized by Google

2,9 g eines nicht ganz reinen d-Cyclofenchens wurden in Ätherlösung durch Sättigung mit trockenem Chlorwasserstoffgas in *sein Hydrochlorid* umgewandelt, welches allmählich zu einer breiigen Masse erstarrte. Mit o-Toluidin entstand daraus 2,3 g eines Kohlenwasserstoffes, dessen physikalische Eigenschaften in der folgenden Tabelle wiedergegeben sind, welche zum Vergleich noch die Eigenschaften des reinen l,α-Fenchens (D,l-Fenchens) von Wallach[1]) aus dem Fenchylamin erhalten:

l,α-Fenchen	Siedep.	d_4^{20}	n_D^t	MR	$[\alpha]_D^{19,5}$
Aus dem d-Cyclofenchen . . .	157—159°	0,8665	1,47085 (19,5° C)	43,90	−32,76°
Nach Wallach[2]) .	155—158°	0,869	1,4724 (19,0° C)	43,86	−32,20°

0,1391 g gaben 0,4489 CO_2 und 0,1458 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,15	88,04
H	11,85	11,73

Der entstandene Kohlenwasserstoff gab mit Brom in einer Ausbeute von etwa 20 Proz. das feste d,α-Fenchendibromid, dessen Schmelzpunkt nach einem Umkrystallisieren aus Alkohol 86,5—87,5° war. — 1,3 g des Kohlenwasserstoffes wurden wieder mit $KMnO_4$ oxydiert und gaben hierbei eine feste organische Säure, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 152—152,5° schmolz, während Wallach[3]) für die reine l-Oxy-α-fenchensäure (D,l-Oxyfenchensäure) den Schmelzpunkt 153—154° angegeben hat.

0,0905 g der Säure verbrauchten beim Titrieren 4,91 cm³ $^n/_{10}$-NaOH-Lösung oder ebensoviel wie man es für eine einbasische Säure der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ berechnen kann.

---

[1]) Diese Annalen **362**, 181 (1908).
[2]) Wallach gibt d_{19} = 0,869 an.
[3]) Diese Annalen **362**, 184 (1908).

Digitized by Google

Nachweis des l,α-Fenchens in dem Rohkohlenwasserstoff.

7 g einer über Natrium destillierten, nicht aber fraktionierten Portion aus dem Fenchylxanthogenat bereiteter Fenchene, mit den Eigenschaften

Siedep. 144—153°; $d_4^{20} = 0{,}8635$; $n_D^{19{,}5} = 1{,}45938$; MR = 43,12
$[\alpha]_D^{19{,}5} = -14{,}47°$,[1])

wurden mit $KMnO_4$ oxydiert. Aus den Oxydationsprodukten wurde in gewöhnlicher Weise eine feste Säure isoliert, die nach Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 153—153,5° hatte und mit der eben erwähnten, bei 152—152,5° schmelzenden l-Oxy-α-fenchensäure keine Schmelzpunktsdepression gab.

Die Überführung des rohen Kohlenwasserstoffs in das l,α-Fenchen.

Wie ich im theoretischen Teil erwähnt habe, kann das Rohfenchen direkt in ein sehr reines l,α-Fenchen umgewandelt werden. 17 g des eben erwähnten Rohfenchens von $[\alpha]_D^{19{,}5} = -14{,}47°$ wurden zu dem Zwecke in Ätherlösung bei —18° C mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Eine Probe des entstandenen, auf einen Teller gepreßten Hydrochlorids zeigte den Schmelzpunkt 18—19° und die Drehung:

s = 0,2056 g; S (Alkohol) = 4,8379; p = 4,076%; = 0,5 dm;
$\alpha_D^{19} = -0{,}75°$; $d_4^{20} = 0{,}8168$; $[\alpha]_D^{19} = -45{,}0°$.

Aus dem Hydrochlorid entstand mit o-Toluidin wieder ein Kohlenwasserstoff, der beim Fraktionieren über Natrium folgende drei Fraktionen ergab:

Siedep.	Menge g	d_4^{20}	n_D^t	MR	$[\alpha]_D^t$
151,5—153°	6,0	0,8640	1,46709 (19° C)	43,70	−28,26° (19° C)
153—155°	7,6	0,8670	1,47005 (20° C)	43,83	−31,42° (20° C)
155—157°	1,9	0,8688	1,47203 (20° C)	43,89	—

[1]) Zum Vergleich mag hervorgehoben werden, daß Tschugaeff, [Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 32, 363 (1900)] für seinen im theoretischen Teil schon erwähnten Kohlenwasserstoff aus dem Fenchylxanthogenat die Eigenschaften Siedep. 149—150°; $d_4^{20} = 0{,}8622$; $n_D^{20} = 1{,}46091$; $[\alpha]_D = -15{,}9°$ angegeben hat.

Digitized by Google

4 g der Fraktion 153—155° wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit $KMnO_4$ oxydiert und gaben hierbei 1,05 g l-Oxy-α-fenchensäure, die sehr rein war, da sie ohne Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 153—153,5° hatte.

5 g l,α-Fenchen einer anderen Portion wurden nach der Methode von Bertram und Wahlbaum hydratisiert und gaben hierbei 4,8 g eines Esters von folgenden Eigenschaften:

Siedep. 102—104° (17 mm); $d_4^{25°} = 0{,}9646$; $n_D^{25,3} = 1{,}45702$; MR = 55,64; $[\alpha]_D^{25,3} = -9{,}77°$.

Bei der Verseifung entstanden daraus 3,3 g eines Alkohols vom Siedepunkt 197—199°, der bei Oxydation mit $KMnO_4$ cis-l-Isofenchosäure gab, und somit als l-Isofenchylalkohol identifiziert wurde. Die Drehung dieses l-Isofenchylalkohols war:

s = 0,9352 g; S (Alkohol) = 5,4871; p = 14,562%; l = 0,5 dm; $\alpha_D^{24,5} = -0{,}97°$; $d_4^{20°} = 0{,}8293$; $[\alpha]_D^{24,4} = -16{,}13°$.

Eine auf einen unglasierten Teller gepreßte Probe zeigte den ziemlich niedrigen Schmelzp. 46—47°.

Versuche wurden noch gemacht, aus dem l,α-Fenchen ein Nitroschlorid zu bereiten; jedoch konnten hierbei keine festen Reaktionsprodukte isoliert werden.

Bromidherstellung aus den Zwischenfraktionen.

Von sämtlichen Fraktionen zwischen 144,5 und 156° wurden unter genau denselben äußeren Bedingungen feste Dibromide hergestellt. Der Kohlenwasserstoff wurde in Chloroformlösung mit der berechneten Menge ebenfalls in Chloroform gelöstem Brom versetzt. Das Lösungsmittel wurde dann durch einen trockenen Luftstrom entfernt und der Rückstand mit etwas Alkohol versetzt. Nach 48 Stunden wurde die halbfeste Masse auf einen unglasierten Teller gepreßt und das entstandene feste Dibromid gewogen. Das Ergebnis wird in der folgenden Tabelle angegeben:

Digitized by Google

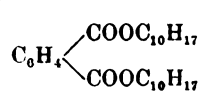
Siedep.	Kohlenwasserstoff ccm	Kohlenwasserstoff g	Dibromid g	Ausbeute %
144,5—147°	1,38	1,19	0,351	13,60
147—149°	1,32	1,14	0,335	13,55
149—151°	1,45	1,25	0,3625	13,32
151—153°	1,25	1,08	0,3295	14,02
153—156°	1,29	1,12	0,327	13,44

Fenchene aus dem Isofenchylalkohol.

Der Isofenchylalkohol, den ich bei meinen Arbeiten benutzte, war nach der Methode von Bertram und Helle[1]) aus verschiedenen Fenchenen hergestellt. Der entstandene, halbfeste Isofenchylalkohol wurde teils nur durch Pressen auf einen unglasierten Teller, teils durch Erhitzung mit Phthalsäureanhydrid nach Bertram und Helle[2]) gereinigt. Bei der letztgenannten Behandlung wurde eine, von den beiden Forschern nicht erwähnte, Beobachtung gemacht. Wenn nämlich die Sodalösung des entstandenen sauren Phthalsäureesters mit Äther extrahiert und der eingedampfte Ätherextrakt mit Alkohol versetzt wurde, krystallisierte daraus allmählich eine feste Substanz, welche aus Alkohol in großen Blättern mit dem Schmelzp. 110—110,5° krystallisierte. Die Drehung dieser neuen Substanz, welche in einer Menge von 2 g aus 50 g l-Isofenchylalkohol entstand, war:

$s = 0{,}8530$ g; S (Benzol) = 3,9135; p = 17,896 Proz.; $l = 0{,}5$ dm;
$\alpha_D^{21} = -6{,}55°$; $d_4^{21} = 0{,}9082$; $[\alpha]_D^{21} = -80{,}7°$.

Daß man es hier mit dem neutralen Phthalsäureester des l-Isofenchylalkohols



[1]) Journ. prakt. Chem. **61**, 300 (1900). — Vgl. auch Sandelin, diese Annalen **396**, 298 (1913).

[2]) Journ. prakt. Chem. **61**, 302 (1900).

Digitized by Google

zu tun hatte, folgt aus den folgenden Analysen:

0,1882 g gaben 0.5291 CO_2 und 0,1444 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{38}O_4$	Gef.
C	76,67	76,70
H	8,74	8,59

1,1332 g verbrauchten bei der Verseifung 0,294 g KOH, während man für den genannten Ester 0,290 g berechnen konnte. Der bei der Verseifung entstandene, mit Wasserdampf destillierte l-Isofenchylalkohol wurde aus einem kleinen Kolben destilliert, wobei er sofort in der Vorlage zu einer harten, vollständig ölfreien Masse mit dem Schmelzp. 60—60,5° erstarrte.

Über das Isofenchylchlorid hergestellt.

25 g l-Isofenchylalkohol mit dem Schmelzp. 55—57° wurden in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst und bei — 18° C allmählich zu 32 g PCl_5 getropft, der mit Schwefelkohlenstoff übergossen war. Das entstandene Chlorid wurde mit Eiswasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und, nachdem das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft war, mit 25 g o-Toluidin versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Masse destilliert, bis die Temperatur auf 197° gestiegen war. Das mit verdünnter Schwefelsäure und Sodalösung gewaschene, mit $CaCl_2$ getrocknete Destillat wurde über Natrium destilliert, wobei 16,8 g Kohlenwasserstoff = 76,1 Proz. der theoretischen Ausbeute mit dem Siedep. 150—155° gewonnen wurden. Um das Chlor völlig zu entfernen, wurde dieser Kohlenwasserstoff noch eine Weile mit Natrium gekocht; er gab bei der darauf folgenden Destillation folgende zwei chlorfreie Fraktionen:

150,5—152° . . . . 6,3 g
152—154° . . . . 8,7 g

Bei einem anderen Versuch wurden 25 g eines noch reineren l-Isofenchylalkohols mit dem Schmelzp. 57—59° und der Drehung:

Digitized by Google

s = 1,0465 g; S (Alkohol) = 4,9093 g; p = 17,571 Proz.; l = 0,5 dm;
$\alpha_D^{24} = -1{,}80^0$; $d_4^{20} = 0{,}8325$; $[\alpha]_D^{24} = -24{,}71^0$ [1])

in einer Lösung von Tetrachlormethan verarbeitet und das entstandene rohe Chlorid im Vakuum destilliert, wobei folgende zwei Fraktionen entstanden:

65—90° (21 mm) — 4,5 g mit der Drehung $\alpha_D = +15{,}20^0$ (5 cm)
90—91° (21 mm) — 16,7 g „ „ „ $\alpha_D = +0{,}95^0$ (5 cm).

Die Fraktion 65—90° wurde mehrmals über Natrium bei gewöhnlichem Druck destilliert und gab schließlich 1,6 g Substanz mit den Eigenschaften:

Siedep. = 151—154°; $d_4^{20} = 0{,}8610$; $n_D^{20} = 1{,}46564$;
MR = 43,78; $\alpha_D^{20} = c + 20^0$ (5 cm),

welche zeigen, daß bei der Reaktion neben dem Chlorid auch etwas Kohlenwasserstoff (d,β-Fenchen) entstanden war.

Die Hauptfraktion 90—91° wurde analysiert:

0,1711 g gaben 0,1344 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{17}Cl$	Gef.
Cl	20,54	19,43

Der für ein Monochlorid etwas zu niedrige Chlorgehalt ist darauf zurückzuführen, daß bei der Destillation im Vakuum ein geringes Zersetzen beobachtet wurde. — Aus 15 g des destillierten Chlorids wurden mit o-Toluidin 9 g Kohlenwasserstoff mit dem Siedep. 150—153° erhalten.

Die physikalischen Eigenschaften sowohl des letztgenannten Kohlenwasserstoffs, als auch des vorher erwähnten, in Schwefelkohlenstofflösung hergestellten, erscheinen in der folgenden Tabelle, welche zum Vergleich noch die Zahlen enthält, die Komppa und Roschier [2]) für synthetisches d,l-β-Fenchen aus dem d,l-β-Fenchocamphoron angegeben haben:

---

[1]) Vgl. Bertram u. Helle, Journ. prakt. Chem. **61**, 301 (1900). — Wallach, diese Annalen **315**, 282 (1901); **362**, 191 (1908). — Sandelin, diese Annalen **396**, 298 (1913). — Toivonen, Dissert. Helsingfors 1915, S. 53.

[2]) Annal. Acad. Scient. Fen. Ser. A. Tom. X. Nr. 15, S. 10 (1917).

Digitized by Google

β-Fenchen	Siedep.	d_4^{20}	n_D^t	MR.	$[\alpha]_D^t$
In CS_2-Lösung	150,5—152°	0,8582	1,46439 (21,8° C)	43,89	+ 59,29° (21,8° C
„ „	152—154	0,8587	1,46499 (23,3° C)	43,98	+ 62,33° (23,3° C)
„ CCl_4-Lösung	150—153	0,8591	1,46545 (18,6° C)	43,80	+ 62,91° (19,0° C)
Nach K. u. R.	151—153	0,8596	1,46581 (20,0° C)	43,86	—

0,1014 g der Fraktion 150—153° gaben 0,3288 CO_2 und 0,1053 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,15	88,46
H	11,85	11,62

Oxydation mit $KMnO_4$.

8 g der Fraktion 150—153° wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 700 ccm 3prozentiger Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, mit $NaHSO_3$ entfärbt und mit Wasserdampf destilliert und gaben dabei ein Destillat A und einen Rückstand B.

A. Aus dem Destillat wurden 3,2 g eines Öles separiert und aus einem kleinen Kolben destilliert, wobei der Hauptteil unter 160° siedete. Die Eigenschaften dieses wiedergewonnenen, über Natrium noch einmal destillierten Kohlenwasserstoffs erscheinen in der folgenden Tabelle, die zum Vergleich auch die Eigenschaften der angewandten Fenchenfraktion enthält:

d-β-Fenchen	Siedep.	d_4^{20}	n_D^t	MR.	$[\alpha]_D^t$
Vor der Oxyd.	150—158°	0,8591	1,46545 (18,6° C)	43,80	+ 62,91° (19° C)
Wiedergewonnen	150,5—153,5°	0,8599	1,46445 (23,0° C)	43,86	+ 62,46° (25° C)

1,2 g des wiedergewonnenen Kohlenwasserstoffes wurden mit einem Überschuß von $KMnO_4$ oxydiert, wobei 0,233 g d-Oxy-β-fenchensäure = 14,4 Proz. der theoretischen Ausbeute entstanden. Diese Säure hatte ohne Umkrystallisation den Schmelzp. 137—138°, woraus hervorgeht, daß das oxydierte d,β-Fenchen sehr rein war.

B. Der Rückstand wurde filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die Lösung sich hellgelb

Digitized by Google

hielt. Die Dunkelfärbung der Salzlösung, welche Wallach[1]) bei leicht oxydierbaren Fenchenen beobachtet hat, rührt also nicht von dem β-Fenchen her. Aus der eingedampften Lösung wurden 0,73 g d-Oxy-β-fenchensäure erhalten vom Schmelzp. 137—138°[2]) nach Umkrystallisieren aus Wasser.

0,1543 g gaben 0,3697 CO_2 und 0,1169 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$	Gef.
C	65,18	65,36
H	8,76	8,48

0,1571 g der Säure erforderten beim Titrieren 8,46 ccm $^n/_{10}$ NaOH-Lösung, während sich für eine einbasische Säure $C_{10}H_{16}O_3$ 8,53 ccm berechnet.

Herstellung des Hydrochlorids.

5 g der Fraktion 152—154° wurden in Ätherlösung bei — 18° C mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Das entstandene ätherfreie Hydrochlorid erstarrte nicht einmal bei — 18° C. Mit o-Toluidin wurden daraus 3,6 g Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften regeneriert:

Siedep. = 151,5—154°; $d_4^{20} = 0{,}8584$; $n_D^{23} = 1{,}46469$;
MR. = 43,96; $[\alpha]_D^{23} = + 57{,}88°$.

Herstellung von l-Isofenchylalkohol.

5 g der Fraktion 150,5—152° wurden nach Bertram und Helle hydratisiert und gaben hierbei 5,5 g Isofenchylacetat mit den Eigenschaften:

Siedep. = 108—109° (20 mm); $d_4^{20} = 0{,}9639$; $n_D^{24} = 1{,}45572$;
MR = 55,49; $[\alpha]_D^{24} = - 34{,}95°$.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entstanden aus dem Ester 3,5 g l-Isofenchylalkohol mit dem Siedep. 197—199° (755 mm), dem Schmelzp. 59,5—60,5° und der Drehung:

s = 0,9513 g; S (Alkohol) = 5,6160 g; p = 15,179 Proz.; l = 0,5 dm;
$\alpha_D^{24} = - 1{,}25°$; $d_4^{20} = 0{,}8300$; $[\alpha]_D^{24} = - 19{,}92°$.

[1]) Diese Annalen **315**, 284 (1901).

[2]) Vgl. S. 304 Anm. 2.

Digitized by Google

1,5 g des erhaltenen Alkohols wurden mit $KMnO_4$ oxydiert und gaben dabei 1,0 g cis-l-Isofenchosäure, welche nach einer Umkrystallisierung aus Wasser bei 157—158° schmolz und mit von Dr. A. E. Sandelin erhaltener cis-l-Isofenchosäure keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Behandlung mit Brom.

1,65 ccm = 1,42 g d,β-Fenchen wurden in Chloroformlösung bei — 18° C mit der theoretischen Menge ebenfalls in Chloroform gelöstem Brom versetzt und im Vakuum destilliert, wobei der größte Teil bei 100—110° (16 mm) siedete. Der über 145° siedende Kolbenrückstand wurde mit Alkohol versetzt, wobei allmählich 0,234 g eines neuen Dibromids = 7,6 Proz. der theoretischen Ausbeute auskrystallisierte. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz hatte den konstanten Schmelzp. 81 bis 82° und die Drehung:

s = 0,1051 g; S (Essigester) = 3,9180 g; p = 2,612 Proz.; l = 0,5 dm;
$\alpha^{24,5}_D = -0,37°$; $d^{20}_4 = 0,9123$; $[\alpha]^{24,5}_D = -31,2°$.

Eine nicht ganz reine Probe mit dem Schmelzp. 80 bis 81° wurde analysiert:

0,0613 g gaben 0,0746 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{16}Br_2$	Get.
Br	54,00	51,8

Eine Mischprobe mit dem beträchtlich höher schmelzenden l,α-Fenchendibromid ergab eine starke Schmelzpunktsdepression. Es lag also ein neues Fenchendibromid vor.

Herstellung von Nitrosochlorid.

1 ccm = 0,86 g d,β-Fenchen wurde in Alkohollösung bei — 18° C nach Wallach[1]) mit Äthylnitrit und Salzsäure versetzt. Aus der grünblauen Lösung krystallisierte allmählich 0,314 g einer festen Substanz = 24,7 Proz. der theoretischen Ausbeute aus. Das entstandene Ni-

[1]) Terpene und Campher. 2. Aufl. Leipzig 1914, S. 70.

Digitized by Google

trosochlorid wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert, nahm aber keinen konstanten Schmelzpunkt an, denn schon bei etwa 120° fand eine mit lebhafter Gasentwicklung und Dunkelfärbung verbundene Zersetzung statt.

0,1119 g gaben 0,0809 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{16}NOCl$	Gef.
Cl	17,58	17,88

Nach der Xanthogenatmethode hergestellt.

Ein sehr reiner l-Isofenchylalkohol mit dem Schmelzp. 61° wurde in Mengen von 40—50 g in früher angegebener Weise in das entsprechende Xanthogenat überführt. Das von Äther und Toluol befreite rohe Xanthogenat bildete ein gelbes Öl, das nicht einmal im Vakuum ohne Zersetzen destilliert werden konnte. Es wurde deshalb ohne Reinigung trocken destilliert, und dies fand unter Erhitzung in den Dämpfen von siedendem Anilin (184°) oder von einer Terpentinölfraktion (160 bis 161°) statt. Bei 184° dauerte das Zersetzen von 40 g Xanthogenat nur eine halbe Stunde, bei der niedrigeren Temperatur dagegen etwa 3 Stunden. Der bei der Trockendestillation entstandene Kohlenwasserstoff besaß eine gelbe Farbe und einen äußerst widrigen Geruch. Er wurde mehrere Stunden über Natrium gekocht und schließlich destilliert. Die physikalischen Eigenschaften der Hauptfraktionen des entstandenen l-Isofenchylens erscheinen in der folgenden Tabelle, welche zum Vergleich auch die Eigenschaften des früher erwähnten niedrig siedenden Kohlenwasserstoffs von Kondakow und Lutschinin[1]) und des von Nametkin und Roschentzewa[2]) hergestellten l-Isofenchylens (Fenchylens) enthält:

---

[1]) Chem.-Zeitung 25, 131 (1901); Journ. prakt. Chem 75, 540 (1907).

[2]) Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 48, 451 (1916).

Digitized by Google

l-Isofenchylen	Siedep.	d_4^{20}	n_D^t	MR	$[\alpha]_D^{20}$
Bei 184° hergest.	138,5—141°	0,8376	1,45046 (20,8° C)	43,76	− 55,44°
„ 160—161° hergestellt	139—143°	0,8371	1,45056 (20,0° C)	43,77	− 55,98°
Nach K. u. L.	140—141°	0,8385[1])	1,44949	43,53	− 55,00°
„ N. u. R.	139—140°	0,8381	1,4494 (20,0° C)	43,56	− 68,76°[2])

0,1144 g der Fraktion 138,5—141° gaben 0,3694 CO_2 und 0,1197 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,15	88,09
H	11,85	11,71

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

1,0 g l-Isofenchylen wurde mit einem Überschuß 1prozentiger Permanganatlösung geschüttelt, mit $NaHSO_3$ entfärbt und filtriert. Aus der eingedampften Salzlösung wurde 1,0 g einer organischen Säure erhalten, welche den Schmelzp. 157—157,5° hatte und mit aus l-Isofenchylalkohol bereiteter cis-l-Isofenchosäure[3]) keine Schmelzpunktsdepression gab.

0,1602 g der Säure verbrauchten beim Titrieren 16,20 ccm n/10-NaOH-Lösung, während sich für eine zweibasische Säure, $C_{10}H_{16}O_4$, 16,01 ccm berechnet.

Aus der erhaltenen cis-l-Isofenchosäure wurde nach Aschan[4]) das Anhydrid bereitet. Dieses hatte den Schmelzp. 97,5—98°.

Herstellung vom Hydrochlorid.

2,6 g l-Isofenchylen wurden in Ätherlösung bei − 18° C mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Aus

[1]) Kondakow u. Lutschinin geben d_{20}^{20} = 0,8385 an.

[2]) In Alkohollösung bestimmt.

[3]) Vgl. Wallach, diese Annalen **362**, 196 (1908). — Sandelin, diese Annalen **396**, 298 (1913). — Toivonen, Dissert. Helsingfors 1915, S. 53. — Nametkin, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **47**, 1600 (1915). — Ref. Zentralbl. **1916**, II, S. 255. — Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **48**, 452 (1916).

[4]) Diese Annalen **387**, 53 (1912). — Vgl. auch Sandelin, diese Annalen **396**, 300 (1913).

Digitized by Google

dem entstandenen Hydrochlorid, das nicht einmal bei — 18° C erstarrte, wurden mit o-Toluidin nur 0,75 g Kohlenwasserstoff regeneriert. Dieser Kohlenwasserstoff hatte den Siedep. 143—153° und $n_D = 1{,}45768$, war noch etwas chlorhaltig und gab bei Oxydation eine etwas unreine cis-l-Isofenchosäure.

Herstellung vom Nitrosochlorid.

1,7 ccm (1,42 g) l-Isofenchylen wurden in gewöhnlicher Weise mit Äthylnitrit und Salzsäure behandelt. Aus der hellgrünen, alkoholischen Lösung krystallisierten allmählich 0,85 g eines festen Nitrosochlorids = 40,3 Proz. der theoretischen Ausbeute aus. Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Nitrosochlorid zeigte bei langsamer Erhitzung den Schmelzp. 142°, nahm aber schon früher eine grünliche Farbe an. Die Schmelze war zuerst grün, wurde dann gelb, zeigte aber im Gegensatz zu dem β-Fenchennitrosochlorid auch bei 165° keine stärkere Zersetzung.

0,1508 g gaben 0,1089 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{16}NOCl$	Gef.
Cl	17,58	17,86

$s = 0{,}3579$ g; S (Chloroform) = 15,7649 g; p = 2,22 Proz.; l = 0,5 dm

$\alpha_D^{17,2} = + 4{,}26°$; $d_4^{17,0} = 1{,}4745$; $[\alpha]_D^{17,2} = + 259{,}9°$.

Nametkin[1]) hat dasselbe Nitrosochlorid hergestellt und den Schmelzp. 131° angegeben.

Herstellung vom Nitrosat.

1,3 g l-Isofenchylen wurden in einer Alkohollösung mit 1,8 ccm Äthylnitrit und 1,7 ccm Salpetersäure versetzt. Bei vorsichtigem Zusatz von Wasser schieden sich aus der klaren Lösung ein Öl und eine feste Substanz ab. Das Öl wurde in Methylalkohol gelöst, wobei 0,018 g der festen Substanz zurückblieb. Bei langsamem Erhitzen zeigte diese ein beginnendes Sintern

[1]) Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 48, 452 (1916).

Digitized by Google

unter Grünfärben bei etwa 150° und eine vollständige Zersetzung bei 163°.

Das β-Pinolen.

Das im theoretischen Teil erwähnte β-Pinolenpräparat, das ich von Prof. O. Aschan bekommen hatte, zeigte folgende physikalischen Eigenschaften:

Siedep. 143—143,7 (777 mm); $d_4^{20} = 0{,}8591$; $n_D^{20{,}4} = 1{,}45212$; MR = 42,79; $[\alpha]_D^{18} = -0{,}28°$.

3,1 g desselben wurden in Chloroformlösung mit der theoretischen Menge Brom versetzt. Nachdem das Lösungsmittel mit trockner Luft abgedampft war, wurde zu dem Rückstand etwas Alkohol hinzugefügt. Nach einiger Zeit waren 0,11 g fester Substanz auskrystallisiert. Sie wurde filtriert, aus Alkohol umkrystallisiert und hatte dann den Schmelzp. 86—87°. In einer Mischprobe mit dem von mir früher erwähnten l,α-Fenchendibromid aus L-Fenchenen zeigte sie keine Schmelzpunktsdepression.

Die Alkohollösung wurde mit Äther versetzt und dann mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert, wobei folgende zwei Fraktionen entstanden:

85—100° (8 mm)	2,3 g
110—150° (8 mm)	2,0 g

Die höher siedende Fraktion wurde in heißem Alkohol gelöst, woraus 0,3 g einer festen Substanz auskrystallisierten. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol hatte sie den Schmelzp. 60,5—61,5° und zeigte in einer Mischprobe mit früher erwähntem d,l-α-Fenchendibromid keine Schmelzpunktsdepression.

Das α-Fenchendibromid.

Einwirkung von Brom auf das l,α-Fenchen.

In der Absicht, eine möglichst gute Ausbeute des d,α-Fenchendibromids zu erhalten, versuchte ich das Bromieren des l,α-Fenchens in verschiedener Weise zu

Digitized by Google

variieren. So wurde die Reaktion in Chloroformlösung, in Eisessiglösung nach Wallach[1]) und in einer Lösung von Amylalkohol und Äther[2]) ausgeführt. Die Ausbeute des festen Dibromids war jedoch immer nur etwa 20 Proz. der theoretischen und schien nur mit der Drehung, d. h. mit dem Reinheitsgrad des angewandten l,α-Fenchens zu variieren. Gleichzeitig mit dem festen Dibromid entstand nämlich auch ein schweres Öl. Dieses Öl wurde für nähere Untersuchung im Vakuum fraktioniert, wobei ich eine bei 101—104° (14 mm) siedende Hauptfraktion mit folgenden physikalischen Eigenschaften erhielt:

$d_4^{20} = 1{,}2441$; $n_D^{26{,}6} = 1{,}50854$; MR = 52,29 ($C_{10}H_{17}Br$);
MR = 51,80 ($C_{10}H_{15}Br$); $[\alpha]_D^{26{,}6} = -21{,}9°$.

Das berechnete MR ist für $C_{10}H_{17}Br$ 51,74 und für $C_{10}H_{15}Br$ = 51,28.

0,2005 g gaben 0,1741 g AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{15}Br$	$C_{10}H_{17}Br$	Gef.
Br	37,16	36,81	36,95

Kaliumpermanganat wurde von dem erhaltenen Monobromid nicht entfärbt.

Reduktion des d,α-Fenchendibromids.

Das aus Alkohol umkrystallisierte d,α-Fenchendibromid mit dem Schmelzpunkt 86—87° wurde in Mengen von 10 g mit derselben Menge Zinkstaub oder Zinkglitter und 70 cm^3 75prozentigem Alkohol 24 Stunden bei 55° C turbiniert und dann mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, mit $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Aus zusammen 55 g d,α-Fenchendibromid entstanden da bei:

—200° . . . . 4,95 g
200—230° . . . . 14,95 g

Die niedriger siedende Fraktion wurde mehrmals

[1]) Diese Annalen **362**, 182 (1908).

[2]) Vgl. Wagner u. Brickner, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2308, Anm. 6 (1899). — Godlewski, Dissert. Warschau 1903, S. 27.

Digitized by Google

über Natrium fraktioniert und gab schließlich 1,9 g halogenfreie Substanz von dem Siedepunkt 147—151°. Sie wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Überschuß $KMnO_4$ oxydiert, mit $NaHSO_3$ entfärbt und mit Wasserdampf destilliert. Dabei entstanden ein Destillat A und ein Rückstand B.

A. — Das aus dem Destillat separierte, unangegriffene Öl wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und über Natrium destilliert, wobei 0,4 g Substanz vom Siedepunkt 145—147° (750 mm) entstanden. Die physikalischen Eigenschaften dieser Substanz erscheinen in der folgenden Tabelle, welche zum Vergleich auch die Eigenschaften des Fenchans aus dem Fenchonhydrazon nach Kishner[1]), Wolff[2]) und Nametkin[3]), sowie die Eigenschaften des von Nametkin[4]) aus dem l,α-Fenchen nach der Methode von Sabatier-Senderens bereiteten *Isobornylans* enthält:

Fenchan	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR	$[\alpha]_D^{20}$
Aus dem Dibromid	145—147°	0,8337	1,44752	44,33	−15,22°[5])
Nach Kishner .	151,5°	0,8325	1,4463	44,23	−16,53°[6])
„ Wolff . .	149°	0,8316	1,4462	44,3	−18,02°[6])
„ Nametkin.	149,2—149,5°	0,8317	1,4459	44,24	−18,01°
Isobornylan . . .	163,5—164,5°	0,8579	1,4590	44,02	−12,36°

Für $C_{10}H_{18}$ berechnet man MR = 43,98.

0,0954 g gaben 0,3038 CO_2 und 0,1069 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,87	86,88
H	13,13	12,54

[1]) Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. **43**, 592 (1911). — Ref. Zentralbl. **1911**, II, 363.

[2]) Diese Annalen **394**, 97 (1912).

[3]) Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. **47**, 1597 (1915). — Ref. Zentralbl. **1916**, II, 254.

[4]) Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. **47**, 1604 (1915). — Ref. Zentralbl. **1916**, II, 255.

[5]) In Chloroformlösung.

[6]) In Alkohollösung.

Digitized by Google

B. — Die nach der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene Salzlösung wurde filtriert, auf dem Wasserbade eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Die hierbei erhaltene organische Säure hatte nach einem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 151—152° und gab in einer Mischprobe mit bei 152—153° schmelzender l-Oxy-*α*-fenchensäure keine Schmelzpunktsdepression. Eine Mischprobe der Säure mit bei 157—157,5° schmelzender *cis*-l-Isofenchosäure zeigte dagegen ein beginnendes Schmelzen schon bei 115°.

Die bei 200—230° siedende Fraktion wurde im Vakuum fraktioniert und gab hierbei eine bei 102—106° (18 mm) siedende Hauptfraktion.

0,1700 g gaben 0,0534 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{17}Br$	Gef.
Br	36,81	13,37

Um zu ermitteln, ob man es hier mit einem Zwischenprodukt bei der Kohlenwasserstoffbildung zu tun habe, wurde diese Substanz wieder mit Zink und Alkohol in der früher angegebenen Weise behandelt. Das nach der Wasserdampfdestillation erhaltene schwere Öl siedete bei 208—220°, enthielt also nichts der früher bekommenen, niedriger siedenden Fraktion.

0,1863 g gaben 0,0491 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{17}Br$	Gef.
Br	36,81	11,22

Diese und die vorige Analyse zeigen, daß von einem jeweiligen Monobromid höchstens 30 Proz. in einem Gemisch mit anderen bromfreien Substanzen vorkommen.

Helsingfors, im Mai 1918.

(Geschlossen den 20. September 1918.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google